

Д. А. КАРДАШОВ

КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЛЕИ



МОСКВА «ХИМИЯ», 1980

Кардашов Д. А.

Конструкционные клеи. — М.: Химия, 1980. — 288 с., ил.

В книге описаны важнейшие свойства и области применения полимерных клеящих материалов, обеспечивающих надежную работу основных силовых элементов клееных конструкций в изделиях современной техники.

Книга предназначена для специалистов, занимающихся разработкой клеев и их применением в различных областях народного хозяйства — в самолето- и машиностроении, в строительстве и станкостроении, в деревообрабатывающей промышленности и др.

288 с., 165 табл., 96 рис., список литературы 569 ссылок.

К $\frac{31410-083}{050(01)-80}$ 83.80.2803090100.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
 Глава 1. Клеи на основе термореактивных полимеров	13
Эпоксидные клеи	13
Эпоксидные олигомеры	13
Реакционноспособные растворители	41
Пластификаторы	42
Отвердители	42
Стабилизаторы	55
Антипирены	56
Наполнители	56
Клеи	58
Фенолоформальдегидные клеи	100
Клеи на основе немодифицированных фенолоформальдегидных олиго- меров	106
Клеи на основе модифицированных фенолоформальдегидных олиго- меров	108
Резорциноформальдегидные клеи	126
Карбамидо- и меламиноформальдегидные клеи	126
Клеи на основе полиуретанов и изоцианатов	132
Полиэфирные клеи	138
Клеи на основе элементоорганических соединений	139
Клеи на основе неорганических соединений	148
Фосфатные клеи	149
Силикатные клеи	152
Керамические клеи	153
Металлические клеи	154
Литература	155
 Глава 2. Клеи на основе термопластичных полимеров	164
Клеи на основе полимеров и сополимеров винилхлорида	164
Клеи на основе поливинилового спирта, поливинилацетата и поливинил- ацетата	165
Клеи на основе производных акриловой и метакриловой кислот	170
Анаэробные композиции	173
Клеи-расплавы	177
Клеи на основе ароматических полимеров, содержащих гетероциклы	177
Клеи на основе различных термопластов и эластомеров	182
Резиновые клеи	183
Клеи на основе полихлоропрена	183
Клеи на основе бутадиен-нитрильных и других каучуков	186
Липкие клеи, ленты и пленки	190
Литература	193

Глава 3. Склеивание металлов и неметаллических материалов конструкционными клеями	196
Склеивание металлов	196
Проектирование клееных металлических конструкций	197
Основные операции технологического процесса склеивания металлов	202
Сотовые конструкции	215
Слоистые клееные конструкции	216
Клееварные соединения	219
Клеезаклепочные, клеевинтовые и клееболтовые соединения	222
Дефекты склеивания	223
Склеивание неметаллических материалов	224
Склеивание древесины	225
Склеивание пластмасс	229
Склеивание композиционных материалов	237
Склеивание пластмасс и других неметаллических материалов с металлами	239
Склеивание силикатного стекла, керамики, фарфора, асбеста, стекловолокнистых, теплоизоляционных и других неметаллических материалов	239
Склеивание резин	241
Техника безопасности при работе с клеями	243
Методы испытания клеев и клеевых соединений	244
Литература	250

Глава 4. Применение конструкционных клеев	253
Применение клеев в авиационной промышленности	258
Применение клеев в космической технике	265
Применение клеев в станкостроении	268
Применение клеев в строительстве	270
Применение клеев в деревообрабатывающей промышленности	273
Применение клеев в автомобильной промышленности	274
Применение клеев в судостроении	275
Применение клеев при изготовлении инструмента	277
Применение клеев на железнодорожном транспорте	278
Применение клеев в различных областях техники	279
Литература	282
Указатель марок клеев	286

ПРЕДИСЛОВИЕ

Последние годы характеризуются значительным увеличением масштабов применения клеевых соединений в машиностроении и других отраслях промышленности в качестве одного из основных и весьма перспективных способов создания силовых конструкций из металлов и различных неметаллических материалов. Это объясняется рядом существенных преимуществ клеевых соединений перед традиционными способами соединения. Главное — это возможность создания надежных, длительно и эффективно работающих в сложных условиях эксплуатации силовых соединений современных конструкций. Во многих случаях склеивание — единственно возможный способ соединения разнородных материалов. Использование клеев часто позволяет снизить себестоимость изделий, что в условиях массового производства обеспечивает значительный экономический эффект.

Ряд ведущих отраслей народного хозяйства — строительство, автомобильная промышленность, самолето-, судо- и приборостроение, химическая, электротехническая и радиотехническая отрасли промышленности — предъявляют в настоящее время новые и значительно более высокие требования к прочностным, технологическим и эксплуатационным характеристикам клеев и клеевых соединений.

Принципиально важно отметить, что существовавшие до последнего времени клеи (главным образом фенолокаучуковые и эпоксидные) не обеспечивают нужды современной техники. Только разработанные в последнее время новые клеевые системы, преимущественно на основе модифицированных эпоксидных олигомеров, и новые технологические приемы склеивания позволили достигнуть высокой эффективности клеевых конструкций.

Новые высокопрочные клеи, принципы их разработки, методы конструирования изделий, новые технологические процессы склеивания и прогрессивные способы использования этих клеев в современных конструкциях, а также вопросы применения пленочных

клеев, вспенивающихся клеевых композиций, грунтов с антикоррозионными добавками в сотовых, слоистых (металлополимерных), закрытых и комбинированных (клеемеханических) соединениях практически не описаны в советской литературе. Почти нет сведений об использовании клеев в очень перспективных конструкциях из композиционных материалов. Данная монография посвящена клеевым системам, обеспечивающим надежную работу основных силовых элементов конструкций в заданных эксплуатационных условиях. Поскольку часто при изготовлении изделий необходимо использовать и неконструкционные клеи, то очень кратко будут рассмотрены наиболее широко применяемые клеи этого типа.

Автор будет признателен за полезные критические замечания и советы.

ВВЕДЕНИЕ

Клеи представляют собой вещества или смеси веществ органической, элементоорганической или неорганической природы, которые обладают хорошей адгезией, когезионной прочностью*, достаточной эластичностью, минимальной усадкой и способны отверждаться с образованием прочных клеевых соединений.

Современные синтетические клеи склеивают все материалы — металлы, пластические массы, каучуки, резины, древесину, керамику, графит, а также эти материалы друг с другом. Клеевые соединения обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционными способами механического крепления. Сварные швы, отверстия под заклепки и болты снижают прочность соединяемых материалов, так как в зоне этих швов сосредоточиваются напряжения, ослабляющие конструкцию. Клеевые соединения, как правило, гораздо лучше выдерживают усталостные нагрузки. Если в клепаной или сварной конструкции появляется усталостная трещина, она очень быстро приводит к разрушению изделия. В клеевых соединениях развитие таких трещин существенно замедляется. Кроме того, клеи совершенно незаменимы при изготовлении трехслойных (преимущественно сотовых) конструкций, состоящих из тонких обшивок и легкого заполнителя, обладающих малой массой и высокой прочностью и приобретающих все большее значение в машиностроении и в строительстве. Наконец, при использовании клеев уменьшается масса и значительно упрощается технология изготовления металлических конструкций.

К основным недостаткам клеевых соединений следует отнести их невысокую прочность при неравномерном отрыве и необходимость в ряде случаев применять нагревание при склеивании.

Современная техника предъявляет к конструкционным клеям сложные и разнообразные требования, основные из которых относятся к прочностным показателям. Прочностные характеристики определяются характером и величинами напряжений, возникающих в конструкции в процессе эксплуатации. Различия в назначении конструкций и условиях их эксплуатации не позволяют кон-

* Адгезия — молекулярная связь приведенных в контакт клеящего вещества (адгезив) и склеиваемой поверхности (субстрат); когезионная прочность (когезия) — сцепление молекул внутри физического тела под действием различных сил притяжения.

критеризовать требования к прочности соединений. Однако можно констатировать, что чаще всего при проектировании клеевых соединений металлов расчет ведется по следующим основным показателям: разрушающее напряжение при сдвиге (при 20°C должно находиться в пределах 20—40 МПа), предел выносливости при сдвиге (в течение 10^6 циклов — от 4 до 8 МПа), длительная прочность при сдвиге (200 ч — от 8 до 12 МПа), прочность при неравномерном отрыве (50—100 кН/м). Следует учитывать долговечность клеевых соединений в различных климатических условиях, которая для ряда изделий машиностроения должна достигать 25—30 лет и особо важное значение имеет для строительства.

Необходимо отметить, что до сего времени нет достаточно четких представлений о зависимости между строением, свойствами полимеров и адгезионной прочностью клеящих систем на их основе, и поэтому создание клеев с заранее заданными свойствами пока является нерешенной проблемой. Однако рассматривая уже накопленные теоретические и экспериментальные данные, можно в ряде случаев высказать обоснованные суждения о возможных путях направленного регулирования адгезионной прочности некоторых полимерных систем применительно к созданию конструктивных клеев.

Трудности при решении этих вопросов связаны с исключительным многообразием факторов, влияющих на адгезионные свойства полимеров и их поведение в клеевых системах. Так, кроме строения макромолекулы полимерного адгезива следует учитывать также его когезионную прочность, надмолекулярную структуру, молекулярную массу, характер и величину внутренних напряжений, термодинамические характеристики, стойкость к термической и термоокислительной деструкции, термовлажностному старению и многие другие факторы.

Адгезионная прочность соединения зависит не только от химической природы адгезива и субстрата, определяющей характер межфазных связей, но и от особенностей деформации компонентов адгезионного соединения, состояния поверхности соединяемых материалов, полноты молекулярного контакта, что обусловлено реологическими и диффузионными процессами, когезионной прочностью граничных слоев полимера и другими физическими и физико-химическими факторами.

Необходимо также иметь в виду возможность протекания в процессе формирования соединения каталитических реакций и возникновение в результате этого новых функциональных групп и химических связей, образование полисопряженных систем, наличие поверхностно-активных веществ и др.

Наиболее важным является правильный и обоснованный выбор полимера, который удовлетворял бы большинству предъявляемых требований. Основным критерием при этом следует считать взаимодействие функциональных групп клеящего полимера и склеиваемого материала.

Влияние природы, концентрации и расположения функциональных групп в полимерах на прочность их адгезионных соединений исследовано на примере довольно большого числа адгезивов — фенольных и эпоксидных олигомеров, полиуретанов, полиэфиров, акриловых производных и др. Показано, что наибольшее значение имеют гидроксильные, эпоксидные, карбоксильные, изоцианатные и другие полярные группы с подвижным атомом водорода.

В подавляющем большинстве случаев наблюдается экстремальная зависимость между концентрацией ответственных за адгезию активных функциональных групп в полимере и прочностью адгезионного соединения. Это, возможно, связано с уменьшением подвижности сегментов макромолекул полимера при увеличении содержания в нем функциональных групп, повышением жесткости макромолекул и ухудшением возможностей взаимодействия активных групп адгезива и субстрата. Следует иметь также в виду, что далеко не всегда все функциональные группы адгезива и субстрата вступают во взаимодействие на границе раздела фаз.

Все сказанное выше должно быть учтено при изучении возможностей синтеза полимеров, которые могут быть использованы в качестве основы высокопрочных клеевых систем. В большинстве случаев, в особенности если речь идет о конструкционных клеях, адгезивом является не какой-либо индивидуальный полимер или олигомер, а система с оптимальным соотношением компонентов, обеспечивающим оптимальное содержание функциональных групп. Кроме того, должна быть отработана технология приготовления композиции и найдены оптимальные условия ее отверждения.

В качестве основы высокопрочных клеев для металлических конструкций, работающих при температурах до 250°C , наиболее целесообразно использовать эпоксидные и фенолоальдегидные олигомеры. Перспективными могут оказаться и полиуретаны, однако из-за невысокой прочности клеевых соединений (до 25—30 МПа при сдвиге), невозможности создания на их основе пленочных клеев, необходимости применения в большинстве случаев растворителя и токсичности полиуретановые клеи для склеивания силовых конструкций пока широкого распространения в ведущих отраслях промышленности не получили.

Фенолоальдегидные олигомеры также представляют интерес в качестве основы для создания прочных и эластичных конструкционных пленочных и жидких клеев. Клеи этого типа достаточно широко используются в производстве ряда ответственных конструкций в машиностроении и других отраслях промышленности. Однако из-за относительно невысокого верхнего предела прочностных характеристик, недостаточной стойкости к термоокислительной деградации, значительного содержания летучих в пленочных клеях и необходимости применения высоких давлений и температур при склеивании применение этих клеев практически ограничивается закрытыми клеевыми соединениями. Вместе с тем высокая термическая стойкость отвержденного олигомера, безусловно не исчер-

панные возможности модификации, исключительная стойкость к термовлажностному старению и длительный срок службы клеевых соединений в любых климатических условиях позволяют считать этот класс соединений перспективным для создания конструкционных клеев с прекрасными прочностными и эксплуатационными характеристиками.

В настоящее время фенолоальдегидные олигомеры остаются наиболее эффективными при изготовлении различных высокопрочных конструкций из древесины, древесных пластиков и других неметаллических материалов.

Наиболее важными и перспективными для создания клеев являются эпоксидные олигомеры, обладающие рядом уникальных свойств и имеющие практически безграничные возможности для модификации.

Методы изготовления клеев на основе различных синтетических соединений весьма разнообразны, так как клеями могут быть как мономерные соединения, так и олигомеры, а также полимеры в виде растворов в органических растворителях или в мономерах, полимеры, не содержащие растворителей, различные эмульсии и т. д.

Клеи могут быть однокомпонентными и многокомпонентными. В первом случае они производятся на химическом предприятии и поступают на завод-потребитель в готовом виде. Многокомпонентные клеи изготавливают на месте потребления из составных частей, причем каждый из компонентов такого клея может храниться в течение достаточно длительного времени. Способы приготовления многокомпонентных клеев зависят как от их состава, так и от физического состояния (жидкие, пастообразные, пленочные, твердые).

Жидкие и пастообразные клеи приготавливают, как правило, в клеемешалках. Конструкцию клеемешалки выбирают с учетом вязкости исходных компонентов и готовой композиции. При изготовлении конструкционных многокомпонентных клеев обычно используют клеемешалки вертикального типа с планетарным или встречным вращением лопастей. В ряде случаев (приготовление некоторых эпоксидных композиций, фенолоформальдегидных, полиуретановых) в процессе смешения компонентов необходимо поддерживать определенную температуру, поэтому в конструкции клеемешалок должна быть предусмотрена циркуляция холодной или горячей воды. Емкости клеемешалок и лопасти предпочтительно изготавливать из нержавеющей стали.

Пленочные клеи, содержащие растворители (эпоксиполиамидные, фенолокаучуковые), получают поливом растворов клеевых композиций из фильер, чаще всего на машинах ленточного типа, в которых поверхностью для формирования пленки служит бесконечная металлическая лента. Для обеспечения съема пленки клея с ленты на нее предварительно наносят подслои, не имеющие адгезии к клеевой композиции (например, кремнийорганические эластомеры, суспензии фторопластов, полиэтилен). Для изготовления

армированных пленочных клеев из растворов применяются пропиточные машины, шпреди́нг-машины и др.

Не содержащие растворителей эпоксидные пленочные композиции, например пленочные клеи на основе эпоксисилолачных олигомеров и поливинилбутирала, готовят экструзией гранулированного порошка, полученного смешением и вальцеванием эпоксидного олигомера и поливинилбутирала при 140—160 °С.

Весьма эффективен способ получения эпоксидных пленочных клеев путем использования горячих вальцов с двумя слоями полиэтилентерефталатной пленки для прокатки расплава композиции.

Твердые порошкообразные эпоксидные клеи приготавливают путем измельчения и перемешивания твердого эпоксидного олигомера и отвердителя в шаровых мельницах. Бруски (прутки) клея получают в горячих пресс-формах при небольшом давлении с последующим охлаждением.

Липкие ленты обычно изготавливают, нанося из растворов соответствующие липкие клеи на подложки из пленок, тканей, металлической фольги, бумаги на специальных шпреди́нг-машинах.

При рассмотрении данных о свойствах клеев необходимо учитывать следующее. Показатели прочности клеевого соединения зависят от конфигурации, размеров соединения и, следовательно, от формы и размеров образцов, подвергаемых испытаниям. Приведенные в книге характеристики свойств клеевых соединений представляют собой результаты испытаний стандартных образцов и являются в большинстве случаев минимальными показателями. В отдельных случаях приведены типичные данные, представляющие собой результаты научно-исследовательских работ.

Свойства клеевых соединений изменяются во времени как при хранении, так и при эксплуатации. Изменение прочности в результате старения зависит от свойств клея, конструкции клеевого соединения, способа подготовки поверхности перед склеиванием, наличия защиты торцов клеевых соединений и многих других факторов. Данные о старении в различных условиях, полученные на стандартных образцах, не могут быть положены в основу оценки сроков службы клеевых соединений в конструкциях, а предназначаются для сравнения поведения различных клеев в одинаковых условиях и ориентировочного предсказания долговечности соединений.

При выборе клея для конкретного изделия необходимо учитывать весь комплекс его физико-механических и технологических свойств, а также результаты обязательных испытаний опытных клеевых конструкций или их имитаторов в условиях, максимально приближающихся к эксплуатационным.

Нельзя забывать и об экономической эффективности применения синтетических клеев в промышленности. Сравнительный анализ эффективности различных типов клеящих материалов свидетельствует о бесспорной целесообразности использования композиций, не содержащих растворителей, а также пленочных и твердых

клеев. Эффективность применения клеев определяется также эффективными методами подготовки поверхности склеиваемых материалов, возможностью механизации процессов нанесения клеев, созданием ускоренных методов отверждения и контроля качества соединений без разрушения изделий и др.

. Наиболее часто клеи классифицируют, исходя из принадлежности основного компонента к термореактивным или термопластичным полимерам, что в подавляющем большинстве случаев определяет и области использования клеев, так как термореактивные полимеры обычно являются основой конструкционных клеевых систем, а термопласты используются, как правило, для склеивания неметаллических материалов и приклеивания их к металлам и конструкционным неметаллическим материалам в изделиях несилового назначения. Такая классификация и принята в книге.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ЭПОКСИДНЫЕ КЛЕИ

Эпоксидные олигомеры

Эпоксидные олигомеры являются основой многочисленных клеящих систем и прежде всего высокопрочных конструкционных клеев благодаря сочетанию исключительно ценных свойств [1, 2]:

- способность быстро отверждаться при комнатной и повышенных температурах с образованием прочных пространственных полимеров с хорошими адгезионными свойствами;

- отсутствие летучих при отверждении;

- возможность использования в клеевых системах без применения растворителей;

- относительно невысокие остаточные напряжения в отвержденном состоянии и малая усадка;

- стойкость к термоокислительной деструкции;

- теплостойкость, достигающая 200 и кратковременно 315 °С;

- исключительно широкие возможности модификации с целью изменения прочностных, эластических свойств и температурных характеристик;

- возможность получения армированных и неармированных пленочных клеев;

- высокие диэлектрические характеристики [1, 2].

Эпоксидные олигомеры могут быть получены двумя основными способами: взаимодействием эпихлоргидрина (или дихлоргидрина) с двух- или многоатомными фенолами, резорцином, анилином, фенольными смолами, аминами, алифатическими диолами и некоторыми другими соединениями; прямым эпоксидированием ненасыщенных соединений надкислотами.

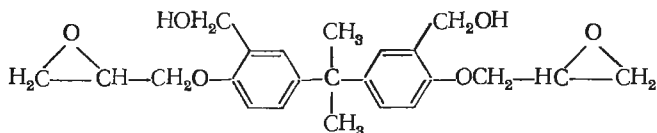
Первым способом получают диэпоксиды на основе дифенилолпропана, анилина и фенолфталеина, алифатические диэпоксиды, эпоксиноволачные, эпоксициануратные олигомеры и др. Прямым эпоксидированием получают диоксид дициклопентадиена, монооксивинилциклогексен, эпоксидированный дивинил и др. Существуют и другие способы получения эпоксидов [2—5]. Неотвержденные эпоксидные олигомеры представляют собой в зависимости от молекулярной массы вязкие жидкости или твердые продукты, хорошо растворимые в низших кетонах, толуоле, хлорированных углеводородах и других органических растворителях. Смолы нерастворимы в воде, бензине и ограниченно растворимы в спиртах [6—8].

Олигомеры на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана, выпускаемые в СССР, приведены в табл. 1.1 [9]. За рубежом эпоксидные олигомеры выпускаются многими фирмами. Важнейшие из них «Ciba-Geigy» (марки Аральдит), «ECN» и «EPN» (Швейцария), американские фирмы «Union Carbide» (марки ERL, ERR), «Celanese Resins» (марки Epi-Rej), «Reinhold Chemicals» (марки DER, DEN, DSR), «Shell Chemical Co.» (марки Epon). Свойства зарубежных олигомеров на основе дифенилолпропана приведены в табл. 1.2 [6].

Олигомеры с молекулярной массой от 300 до 600 представляют собой вязкие жидкости, образующие при отверждении малоэластичные полимеры. Олигомеры с молекулярной массой более 1000 — твердые вещества, которые после отверждения превращаются в полимеры с более высокой эластичностью.

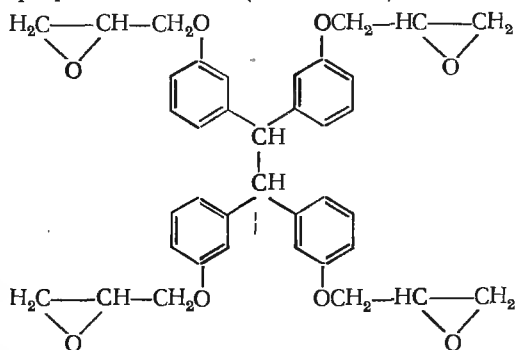
Олигомеры на основе дифенилолпропана отверждаются алифатическими и ароматическими аминами, дициандиамидом, ангидридами двуосновных кислот, фенолоформальдегидными смолами и другими отвердителями. Они являются основой большинства современных конструкционных клеев.

Интересно метилольное производство дифенилолпропана



быстро отвердевающее при невысоких температурах.

Для получения клеев с теплостойкостью до 250 °С может быть использован твердый многофункциональный олигомер — глицидиловый эфир тетрафенилолэтана (Эпон 1031):



Эпоксидные олигомеры на основе резорцина и его производных после отверждения обладают удовлетворительной теплостойкостью (130—170 °С по Мартенсу) и хорошей механической прочностью. Некоторые их свойства приведены в табл. 1.3.

**Т а б л и ц а 1.1. Свойства отечественных эпоксидных олигомеров
на основе дифенилпропана**

Марка смолы	Молекуляр- ная масса	Содержание эпоксидных групп, %	Внешний вид	Содержание, %, не более			Температура размягчения по методу «кольцо и шар», °С	Время желатинизации с малеиновым ангидридом при 100 °С, ч, не менее	Условная вязкость (по шариково- му вискози- метру) после смешения с отверди- телем при 100 °С, с
				летучих	иона хлора	общего хлора			
ЭД-24	340—370	23	Низковязкая прозрачная жидкость	0,3	0,007	0,50	—	—	—
ЭД-22	Не более 390	22,1—23,5	Низковязкая прозрач- ная смола	0,5	0,007	1,00	—	6,0	10,0
ЭД-20	390—430	19,9—22,0	Вязкая прозрачная смо- ла	1,0	0,007	1,00	—	4,0	10,0
ЭД-16	480—540	16,0—18,0	Высоковязкая смола	0,8	0,007	0,75	—	3,0	20,0
ЭД-14	540—620	13,9—15,9	То же	0,8	0,007	0,75	—	2,5	20,0
ЭД-10	660—860	10,0—13,0	Твердая смола	0,8	0,007	0,60	—	2,0	50,0
ЭД-8	860—1100	8,0—10,0	То же	0,8	0,007	0,60	45—60	2,0	60,0
Э-40	600	16,0—21,0	Вязкая смола	—	—	—	—	—	—
Э-44	1600	6,0—8,5	Твердая смола	—	—	0,2	82—88	—	—
Э-49	2500	2,0—4,5	То же	—	—	0,2	95—105	—	—

**Таблица 1.2. Свойства зарубежных эпоксидных олигомеров
на основе дифенилолпропана**

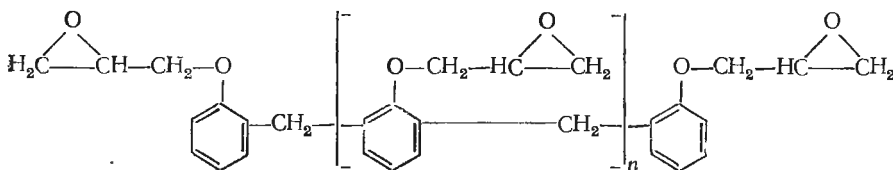
Марки смол	Эпоксидный эквивалент*	Вязкость при 25 °С (в Па·с) или температура плавления
Епон-825, Epi-Rez 50810**	171—181	4—5
Аральдит 6010, Епон-828, Epi-Rez 510, Epotuf 37-140, Resipox 1627	180—200	10—16
Аральдит 6020, Епон-830, Resipox 1630	190—200	15—22,5
Аральдит 7065, Епон-1001, Epi-Rez 520С, Epotuf 37-301, Resipox 1571	450—500	65—80 °С
Аральдит 6084, Епон-1004, Epotuf 37-304, Epi-Rez 530, Resipox 1574	875—1025	95—105 °С

* Масса эпоксидного олигомера, содержащего 1 эпоксидную группу.

** Практически чистый диглицидиловый эфир дифенилолпропана.

Представляет, в частности, интерес диглицидиловый эфир резорцина, являющийся жидкостью с вязкостью 0,3—0,5 Па·с при 25 °С, быстро отверждающийся практически всеми отвердителями (предпочтительно аминами) с образованием полимеров с высокой твердостью. Он может быть использован также как реактивный растворитель.

Эпоксиноволачные олигомеры — это продукты конденсации эпихлоргидрина с новолаками, содержащие в молекуле более двух эпоксидных групп:



Они представляют собой плавкие, растворимые и относительно хрупкие продукты, образующие после отверждения полимеры с более высокой теплостойкостью, чем полимеры, которые образуются при отверждении дифенилолпропановых олигомеров. Эпоксиноволачные олигомеры отверждаются ангидридами поликарбоновых кислот, аминами, фенолоальдегидными смолами и другими отвердителями. Ниже приведены данные о прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на клеях на основе эпоксиноволачного олигомера и олигомера на основе дифенилолпропана:

	Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге, МПа			
	20 °С	100 °С	150 °С	200 °С
Эпоксиноволачный олигомер	160	—	150	148
Олигомер на основе дифенилолпропана	220	200	20	0

Таблица 1.3. Свойства отечественных эпоксидных олигомеров на основе резорцина и его производных

Показатели	УП-637	УП-63	УП-635
Химическая основа	Диглицидиловый эфир резорцина	Продукт взаимодействия эпихлоргидрина с фурфурилрезорцином	Продукт взаимодействия эпихлоргидрина с пентаэритритом и резорцином
Внешний вид	Вязкая жидкость	Вязкая жидкость	Низковязкая жидкость
Динамическая вязкость при 20 °С, Па·с	2,0	4,8—6,0	7,0
Содержание, % эпоксидных групп	Не более 30	21—23	Не более 26
общего хлора, не более	1,60	0,80	6,0
иона хлора, не более	0,01	0,016	0,15
летучих веществ, не более	0,5	2,0	0,5
Теплостойкость отвержденного продукта по Мартенсу, °С	160—170	130—140	140—150

Вместо фенола для синтеза новолаков могут быть использованы крезолы, резорцин, трифенол и др. Некоторые свойства отечественных и зарубежных эпоксиноволачных олигомеров приведены в табл. 1.4 и 1.5.

Азотсодержащие эпоксидные олигомеры используются как компоненты клеевых композиций с повышенной теплостойкостью. К их числу относятся продукты конденсации эпихлоргидрина с циануровой кислотой, анилином (или с продуктом его взаимодействия с

Таблица 1.4. Свойства отечественных эпоксиноволачных олигомеров

Показатели	ЭН-6	УП-642	УП-643
Внешний вид	Твердая смола от желтого до коричневого цвета*	Вязкая жидкость	Полутвердый продукт
Динамическая вязкость при 52 °С, Па·с, не более	—	4	90
Содержание, % эпоксидных групп, не менее	18	23	22
общего хлора, не более	2,5	1,0	1,0
иона хлора, не более	0,1	0,005	0,005
летучих веществ, не более	0,7	2,0	2,0
Теплостойкость отвержденного продукта по Мартенсу, °С	165—180	165—177	185—190

* Температура размягчения по методу «кольцо и шар» не ниже 40 °С.

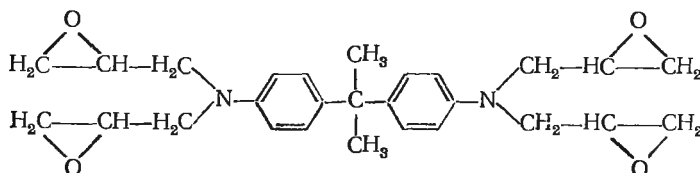
Таблица 1.5. Свойства зарубежных эпоксисилолачных олигомеров

Марки	Эпоксидный эквивалент	Вязкость при 25 °С (в Па·с) или температура плавления
Ciba EPN, Epon-154, Epotuf 37-170	176—181	35—75
Epi-Rez 5155	175—190	30—90
DEN-439	191—210	48—58 °С
Epi-Rez 521	190—210	70—80 °С
Ciba ECN 1235*	200	35 °С

* Олигомер на основе крезольного новоласа.

формалином), *n*-аминофенолом, другими аминами. Эти олигомеры отверждаются ангидридами поликарбоновых кислот, ароматическими полиаминами и другими отвердителями.

Азотсодержащим является также олигомер на основе *n,n'*-бис-[ди(2,3-эпоксипропил)амино]дифенилпропана:



Прочностные характеристики клеевых соединений на его основе, их термостойкость и термостабильность достигают высоких значений (рис. 1.1 и 1.2). Свойства отечественных азотсодержащих эпоксидных олигомеров приведены в табл. 1.6.

Галогенсодержащие эпоксидные олигомеры применяются для создания клеевых композиций с пониженной горючестью. Они отверждаются ангидридами дикарбоновых кислот, алифатическими, ароматическими, ди- и полиаминами; смолу ЭХД следует отверждать отвердителями аминного типа. Свойства отечественных и зарубежных галогенсодержащих олигомеров приведены в табл. 1.7 и 1.8.

Циклоалифатические эпоксидные олигомеры (табл. 1.9. и 1.10) обладают рядом особенностей, обусловленных тем, что кислород

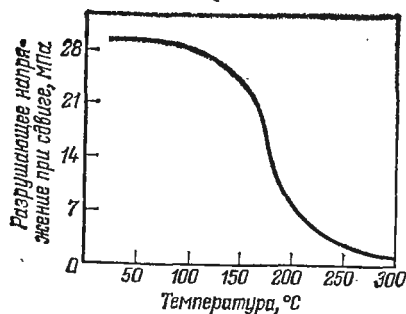


Рис. 1.1. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений на клею из олигомера на основе *n,n'*-бис [ди(2,3-эпоксипропил)амино]дифенилпропана от температуры (отвердитель — метилendi-амин).

**Таблица 1.6. Свойства отечественных азотсодержащих
эпоксидных олигомеров**

Показатели	ЭЦ	ЭЦ-Н	ЭЦ-К*	ЭА	УП-610	УП-622	УП-633
Химическая основа	Продукты конденсации эпихлоргидрина с циануровой кислотой			Продукт кон- денсации эпи- хлоргидрина с анилином	Продукт кон- денсации эпи- хлоргидрина с <i>п</i> -аминофено- лом	Продукт кон- денсации кон- денсации бис(хлоргид- рин)анилина с формальдеги- дом	Продукт кон- денсации эпи- хлоргидрина с α -нафтилами- ном
Внешний вид	Высоковязкий про- дукт		Твердый продукт	Жидкость	Вязкая жид- кость	Вязкая жид- кость	Вязкая жид- кость
Вязкость при 40 °С, Па·с	—	—	—	0,1—0,12	0,3—0,6	0,4—0,7	0,2—0,5
Содержание, % эпоксидных групп, не менее	30	28	38	30	33	26	24
общего хлора, не бо- лее	5,0	5,0	1,0	2,50	2,0	2,0	1,5
иона хлора, не бо- лее	0,10	0,12	0,03	0,05	0,06	0,06	0,02
летучих веществ, не более	1,5	1,5	1,0	1,5	1,5	1,5	1,0
Теплостойкость отверж- денного продукта по Мартенсу, °С	—	175	До 300	115	180—200	150—180	130—147

* Кристаллический триглицидилизоцианурат.

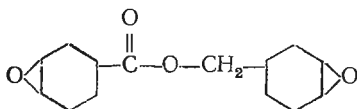
Таблица 1.7. Свойства отечественных галогенсодержащих эпоксидных олигомеров

Показатели	ЭХД	УГ-631	- Э-181*
Химическая основа	Продукт взаимодействия эпихлоргидрина и хлорсодержащего ароматического полиаминна	Продукт взаимодействия эпихлоргидрина с тетрабромдифенилолпропаном	Продукт гидрохлорирования хлорсодержащих полиэфиров
Внешний вид	Вязкая смола коричневого цвета	Твердая смола**	Низковязкая жидкость
Вязкость при 25 °С, Па·с, не более	—	—	0,08
Содержание, % эпоксидных групп органического хлора	25—30 13—15	Не менее 9 —	25—30 15—20
органического брома	—	45—48	—
иона хлора, не более	0,05	0,05	0,01
летучих веществ, не более	2,0	0,5	5,0
Теплостойкость отвержденного продукта по Мартенсу, °С*	170—190	140	38

* Основное применение в качестве активного разбавителя эпоксидных композиций.

** Температура размягчения по методу «кольцо и шар» не выше 65°С.

в них связан с атомами углерода алициклического радикала:



Эти олигомеры отверждаются ангидридами и не взаимодействуют с алифатическими аминами. Отвержденные олигомеры представляют собой хрупкие продукты с теплостойкостью по Мартенсу 180—200 °С. В клеевых композициях их целесообразно использо-

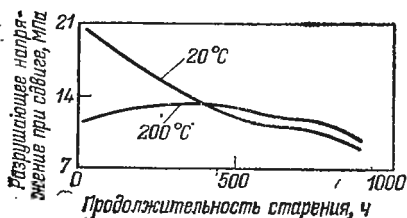


Рис. 1.2. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клеи из олигомера на основе *n,n'*-бис[ди(2,3-эпоксипропил)амино]дифенилпропана от продолжительности старения при 200 °С.

**Таблица 1.8. Свойства зарубежных галогенсодержащих
эпоксидных олигомеров**

Марки	Эпоксидный эквивалент	Содержание брома, %	Вязкость (в Па·с) или температура плавления
DER-580	205—225	14—16	2—5
Аральдит 8047	223—246	20	0,35—0,45 при 70 °С
Epotuf 37-200	240—260	24—26	50—1000
DER-542	325—375	45—55	45—55 °С
Epi-Rez 5163	350—450	50	55—65 °С
Аральдит 8011, DER-511,	445—520	19—22	68—80 °С
Epon-1045			
Epi-Rez 5183	600—750	42	90—100 °С

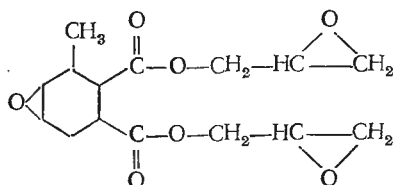
**Таблица 1.9. Свойства отечественных циклоалифатических
эпоксидных олигомеров**

Показатели	УП-612	УП-632	ЛДЦПД
химическая основа	диоксид циклического ацетала, получаемого конденсацией тетрагидробензальдегида с 1,1-бис (гидроксиметил) циклогексеном-3	диоксид циклического сложного эфира, получаемого из тетрагидробензальдегида	диоксид дициклопентадиена
Внешний вид	Вязкая жидкость	Подвижная жидкость	Кристаллическое вещество
Вязкость, Па·с	6—10 при 40 °С	0,26—0,36 при 25 °С	—
Температура плавления, °С	—	—	184
Содержание, % эпоксидных групп легучих веществ, не более	Не менее 27 2	Не менее 27 1,5	48—52 —
Теплостойкость от- вержденного про- дукта по Мартен- су, °С*	180—200	190—200	—

* Отвердитель МТГФА.

вать в сочетании с другими олигомерами, в частности на основе дифенилолпропана.

Представляют также интерес комбинированные олигомеры типа



Алифатические олигомеры (табл. 1.11 и 1.12), получающиеся при взаимодействии эпихлоргидрина с многоатомными спиртами,

**Т а б л и ц а 1.10. Свойства зарубежных циклоалифатических
эпоксидных олигомеров**

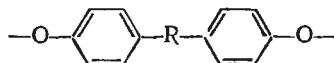
Марки	Химический состав	Эпоксидный эквивалент	Вязкость (в Па·с) или температура плавления
Аральдит RD-4, ERL-4206 ERR-4205	Диэпоксид винилциклогексана* Бис (2,3-эпоксидциклопентил)	70—77 91—102	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-4}$ 38—42 °С
Аральдит СУ-179, ERL-4206	3,4-Эпоксидциклогексил-метил-3,4-эпоксидциклогексанкарбоксилат	131—143	0,28—0,45

* Применяется главным образом как реактивный растворитель.

представляют собой низковязкие жидкости от желтого до темно-коричневого цвета, образующие после отверждения аминами эластичные продукты с пониженной водостойкостью и невысокой теплоустойкостью.

Полимеры, отвержденные ангидридами дикарбоновых кислот, более устойчивы к действию воды. Алифатические олигомеры используют в качестве эластифицирующих добавок к эпоксидным клеевым композициям, а также в качестве активных разбавителей клеевых систем, позволяющих регулировать их вязкость и скорость отверждения. Обычно в композиции вводят около 20% алифатического олигомера [10].

Феноксисмолы представляют собой высокомолекулярные (молекулярная масса $25 \cdot 10^3$ — $70 \cdot 10^3$) термопластичные гидроксилсодержащие полиэфиры, получающиеся при взаимодействии дифенолов с эпихлоргидрином или трихлоргидрином. Их структурное звено идентично структурному звену дифенилолпропановых олигомеров. Однако, варьируя природу групп R, связывающих фенильные ядра



**Т а б л и ц а 1.11. Свойства отечественных алифатических
эпоксидных олигомеров**

Марки	Динамическая вязкость при 40 °С, Па·с, не более	Содержание, %					Молекулярная масса
		эпоксидных групп	летучих, не более	общего хлора	иона хлора	гидроксильных групп	
МЭГ-2	0,01—0,015	28,5—33,0	2,5	1,5	0,027	5—6	170—200
ДЭГ-1	0,015—0,030	24	2,5	2,0	0,075	4—5	240—260
ДЭГ-19	0,080	17—22	2,5	2,5	0,1	7—9	—
ТЭГ-1	0,010—0,015	19	2,5	2,5	0,1	3—4	300—320
ТЭГ-17	0,1	15—20	2,5	2,5	0,1	7—9	—
ЭЭТ-1	0,3—0,6	23	2,0	2,0	0,1	6—7	440—460

Таблица 1.12. Свойства зарубежных эпоксидных алифатических олигомеров

Марки	Химическая основа	Эпоксидный эквивалент	Вязкость при 25 °С, Па·с
DSR-230	Эпоксид на основе глицерина	143—154	0,25—0,50
Ероп-812	Эпоксид на основе глицерина	150—170	0,12—0,20
DER-736	Эпоксид на основе пропилен-гликоля	175—205	0,03—0,06
DER-732	Эпоксид на основе пропилен-гликоля	305—335	0,05—0,10
DER-741	—	364—380	2,5—4,5
Ероп-871	Эпоксид на основе димеризованной кислоты	400—420	0,4—0,6

представляется возможным изменять свойства полимеров в широком интервале:

R	Температура стеклования, °С
CH ₂	80
C(CH ₃) ₂	100
SO ₂	155

Олигомеры содержат небольшие количества (до 1%) эпоксидных групп и 5—6% гидроксильных групп и по ряду свойств аналогичны отвержденным продуктам. Отверждаются они феноло- и аминоформальдегидными смолами, а также полиизоцианатами.

Введение феноксисмол в эпоксидные композиции существенно повышает их прочностные показатели. Ниже приведены составы двух клеевых эпоксидных композиций и свойства пленочных клеев на их основе, отвержденных при 120 °С и давлении 0,35 МПа в течение 1 ч [11]:

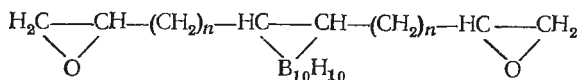
Компоненты	I	II
Эпоксидный олигомер с молекулярной массой 400—500, масс. ч.	100	100*
Дициандиамид, масс. ч.	8	11
Имидазол (ускоритель), масс. ч.	0,5	—
Феноксисмола, масс. ч.	—	72,3
Показатели		
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
при 20 °С	24,8	57,8
при 80 °С	36,7	50,0
при 120 °С	23,7	23,3
Прочность при отдире, кН/м	0,178	1,4

* В композицию введено также 3,8 масс.ч. сополимера этилена (58—61%) с винилацетатом (32—42%).

Очень существенное увеличение прочности клеевых соединений при 20 и 80 °С, по-видимому, следует отнести за счет введения в композицию феноксисмолы, хотя сравнение этих композиций затрудняется из-за отсутствия в композиции II ускорителя и нали-

чия небольшой добавки сополимера. Наиболее вероятно, что одной из главных причин возрастания прочностных характеристик является увеличение скорости релаксации внутренних напряжений в клеевом соединении.

Эпоксикарборановые олигомеры строения

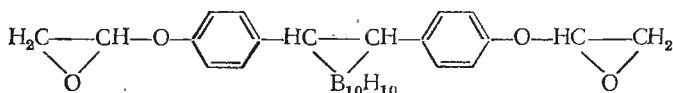


(где $n=4-6$) после отверждения $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (3%) обеспечивают при 20°C следующие значения прочности клеевых соединений при сдвиге (в МПа):

Бис(эпоксибутил)карборан		16,3
Бис(эпоксипентил)карборан		19,8
Бис(эпоксигексил)карборан		25,3

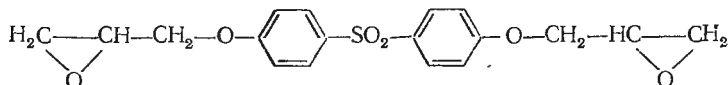
Использование в качестве отвердителя 4,4'-диаминодифенилсульфона позволяет получить прочность при сдвиге до 12 МПа при 260°C [12].

Продукты взаимодействия карборана и эпихлоргидрина



после отверждения характеризуются повышенной стойкостью к термической и термоокислительной деструкции по сравнению с обычными эпоксидными олигомерами. Хорошим отвердителем для них является карборансодержащая резольная смола [13].

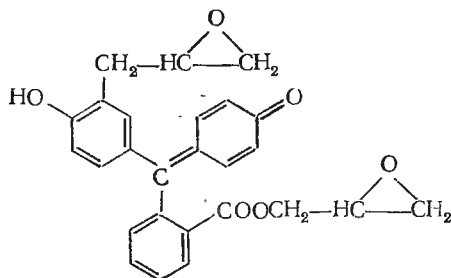
Прочие олигомеры. Кроме рассмотренных выше эпоксидных олигомеров заслуживают внимания и могут быть самостоятельно или в различных сочетаниях использованы также и другие соединения, в частности глицидиловый эфир, образующийся при взаимодействии n,n' -дигидроксидифенилсульфона с эпихлоргидрином



с температурой плавления $162-163^\circ\text{C}$. Клеевые композиции, содержащие продукты на основе диоксидифенилсульфона, отличаются повышенной термостабильностью, но отверждаются с низкой скоростью [1].

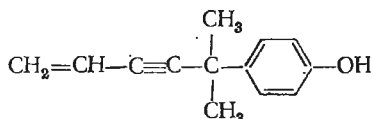
На основе фенолфталена получают продукт ЭФФ, представляющий собой твердое хрупкое вещество с температурой каплепа-

дения 60—70 °С следующего строения:



Продукт ЭФФ содержит 15—17% эпоксидных групп и при совмещении с эпоксидным олигомером с молекулярной массой около 400 образует теплостойкие композиции с повышенной эластичностью [1].

Высокой теплостойкостью характеризуются олигомеры, представляющие собой продукты взаимодействия эпихлоргидрина и фенолов с заместителями, содержащими кратные связи, в частности с 4-(1,1-диметилпентен-4-ин-2-ил) фенолом:



Такие олигомеры, строение которых аналогично строению эпоксиноволачных олигомеров, легко отверждаются благодаря наличию ненасыщенных связей [14, 15].

Эпоксидные олигомеры, представляющие собой продукты взаимодействия с эпихлоргидрином алифатических дикарбоновых кислот (щавелевой, янтарной, адипиновой, себадиновой, тетрагидрофталевой, изофталевой и терефталевой), также могут применяться в качестве основы конструкционных клеев. К отечественным продуктам этого типа относится УП-640, представляющий собой сложный диглицидиловый эфир метилтетрагидрофталевой кислоты. Это — жидкость, содержащая не менее 23,5% эпоксидных групп, отверждается ангидридами алифатических или гидроароматических кислот, в отвержденном состоянии характеризуется высокой атмосферостойкостью. Теплостойкость отвержденного продукта по Мартенсу составляет 92 °С. Продукт УП-640 используется и как разбавитель высоковязких эпоксидных композиций [9].

Представляют интерес продукты взаимодействия с эпихлоргидрином димеркаптанов. Резиноподобный продукт этой реакции растворим в фенолах и образует при окислении полисульфон, из расплава которого можно получать пленки, обладающие хорошей адгезией и высокой температурой плавления.

Для изготовления высокоэластичных клеев может быть использован олигодиенэпоксид (ПДИ—3А) с молекулярной массой 4000—

5000 (содержание эпоксидных групп 2—3%; вязкость 2—2,5 Па·с при 25°C), который после отверждения *м*-фенилендиамином (6—8 ч при 80°C) представляет собой полимер с температурой стеклования — 75°C [9].

Кроме рассмотренных выше олигомеров в литературе описаны ненасыщенные эпоксиды, содержащие элементоорганические [16] и другие реакционноспособные группы [17, 18].

При выборе эпоксидного олигомера следует учитывать существенное влияние его молекулярной массы на свойства клеевых соединений. Чаще всего используют олигомеры с молекулярной массой 350—400 [19—21]. Эффективно в ряде случаев применение одновременно низко- и высокомолекулярных олигомеров. Так, при исследовании модифицированной эластомером эпоксидной композиции (отвердитель дициандиамида), содержащей два олигомера с молекулярными массами 350—400 и 3500—4000, оказалось, что прочность при сдвиге и отдире клеевых соединений, полученных с использованием клея только на основе олигомера с молекулярной массой 350—400, значительно уступает прочности клеевых соединений, полученных с участием двух олигомеров.

Молекулярная масса эпоксидного олигомера может быть увеличена при отверждении при взаимодействии низкомолекулярных эпоксидных олигомеров с ароматическими диолами. В качестве диолов используют резорцин, дифенилолпропан; особенно эффективны нафталиндиол и бис(4-гидроксифенил)сульфон [22]. Прочность клеевых соединений при этом существенно повышается.

Модифицированные эпоксидные олигомеры

Кроме перечисленных выше эпоксидных олигомеров различной химической природы в промышленности для приготовления клеев широко используются продукты химической модификации эпоксидных олигомеров олигоэфирами, полисульфидами, полисилоксанами и др. Сведения о свойствах и применении этих модифицированных эпоксидов приведены в табл. 1.13.

Кроме перечисленных в таблице модифицированных эпоксидных олигомеров, выпускаемых промышленностью в готовом для применения виде, исключительно широко и эффективно используется метод смешения олигомеров с различными добавками, способными непосредственно в клеевых системах взаимодействовать с эпоксидами, направленно изменяя их свойства. Такой способ модификации позволяет регулировать прочностные, эластические характеристики, термостойкость и другие свойства клеевых композиций [23—25].

Ниже приведены основные свойства важнейших отечественных и зарубежных модификаторов и на отдельных примерах показана их эффективность, как правило, для композиций на основе дифенилолпропановых олигомеров. Для удобства рассмотрения модифицирующие добавки разбиты на группы: вещества, повышающие

Таблица 1.13. Основные свойства и назначение модифицированных отечественных эпоксидных олигомеров

Марки	Химическая природа	Свойства неотвержденного продукта					Рекомендуемые отвердители	Назначение
		внешний вид	вязкость, Па·с, не более	содержание, %		кислотное число, не более		
				эпоксидных групп	летучих, не более			
К-153	Дифенилолпропано- вый олигомер ЭД-20, модифици- рованный тиоко- лом и олигоэфир- акрилатом МГФ-9	Жидкость от свет- ло- до темни- коричневого цве- та	8—30 мин по ВЗ-1 (20 °С)	14—18	—	—	Амины, ангид- риды, низко- молекуляр- ные полиамн- ды	Основной компо- нит клея с теп- лостойкостью до 80 °С
К-153С		То же	6—20 мин по ВЗ-1 (20 °С)	15—19	—	—		
УП-563 УП-599 УП-5А999 УП-5А99Д	Продукты химической модификации ди- фенилолпропано- вых и алифатиче- ских олигомеров	Жидкость	22* (40 °С)	6,0—9,0	1,0	1,0	Все известные отвердители	Компонент моро- зостойкнх и эластичных кле- ящих компози- ций
		»	1,2 (40 °С)	6,0—8,5	1,0	1,0		
		»	1,4 (40 °С)	5,5—9,0	1,0	1,0		
		»	2,3 (40 °С)	2,0—4,0	1,0	1,0		
ДЭГ-Ж	Модифицированный алифатический оли- гомер	Жидкость от свет- ло- до темно- коричневого цве- та	0,1 (25 °С)	6,0— 10,0	1,5	—	—	Флексибилизирую- щий компонент и разбавитель клеев
Т-111	Дифенилолпропано- вый олигомер, мо- дифицированный полиорганосилок- саном	Смолообразный продукт от свет- ло- до темно-ко- ричневого цвета	—	11,5— 14,5	—	—	—	Основной компо- нит теплостой- ких (до 300 °С) клеев

* В мм²/с при 80 °С (1 мм²/с=1 сСт).

прочностные показатели клеев, их эластичность (флексибиллизаторы), увеличивающие термостойкость и прочие. Однако вполне понятно, что такое деление условно, так как некоторые модификаторы могут одновременно выполнять несколько функций, например повышать и прочность, и эластичность.

Модификаторы, повышающие прочностные характеристики клеевых композиций

Говоря о модифицирующих добавках, повышающих прочностные показатели клеевых соединений, необходимо напомнить, что в любом случае прочность зависит не только от типа примененного модификатора, но и от свойств исходного эпоксидного соединения, природы использованного отвердителя, способа изготовления композиции, условий формирования адгезионного соединения и ряда других факторов. Кроме того, всегда следует иметь в виду, что некоторые модифицирующие вещества, положительно влияющие на прочностные свойства композиций, могут неблагоприятно отражаться на таких характеристиках, как теплостойкость, эластичность, стойкость к старению, технологические свойства и т. д. Поэтому совершенно необходимо при исследовании эффективности той или модифицирующей добавки наряду с определением прочностных характеристик клеевых соединений определить их модули упругости, выполнить простейшие термогравиметрические испытания, убедиться в удовлетворительном поведении клея во влажной атмосфере, а также критически рассмотреть технологию приготовления и применения клеевой композиции. Полезно установить возможность получения на основе этой композиции пленочного клея.

Наибольший интерес в качестве модификаторов, способных влиять на прочность клеевых соединений, представляют различные типы синтетических каучуков, полиамиды, ацетали поливинилового спирта, олигоэфиракрилаты, полиуретаны, полиизоцианаты, полиарилаты, а также некоторые другие полимеры и сополимеры, не вступающие в химическое взаимодействие с эпоксидным олигомером.

Синтетические каучуки. В качестве модификаторов эпоксидных смол предложено большое число различных синтетических каучуков, содержащих функциональные группы, способные взаимодействовать с эпоксидными и гидроксильными группами олигомеров. Наибольшее распространение получили твердые и жидкие карбоксилсодержащие сополимеры бутадиена, гидроксилсодержащие каучуки, уретановые и эпоксиуретановые сополимеры, нитрильные, метилвинилпиридиновые и другие эластомеры [6, 18, 27]. В частности, для изготовления конструкционных клеев применяется отечественный карбоксилсодержащий бутадие-нитрильный каучук [18, 27].

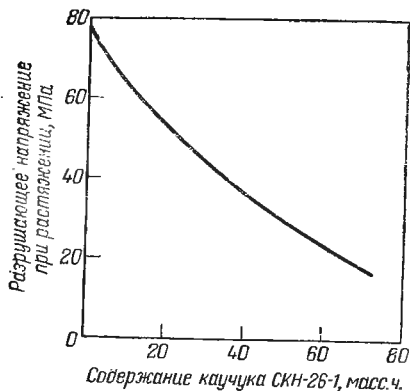


Рис. 1.3. Зависимость прочности при растяжении эпоксикаучуковых сополимеров от содержания каучука СКН-26-1 (в масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера)

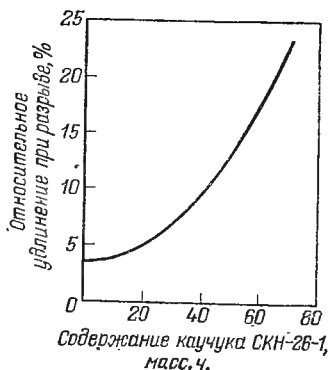


Рис. 1.4. Зависимость относительного удлинения при разрыве эпоксикаучуковых сополимеров от содержания каучука СКН-26-1 (в масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера)

При взаимодействии эпоксидного олигомера с молекулярной массой 350—400 (содержание эпоксидных групп 22%) и каучука СКН-26-1 (содержание карбоксильных групп 5,6%) в присутствии полиэтиленполиамин (ПЭПА) с увеличением содержания каучука в системе происходит снижение прочности при растяжении и увеличение относительного удлинения при разрыве (рис. 1.3 и 1.4). В процессе отверждения аминами эпоксикаучуковых композиций одновременно протекают реакции взаимодействия аминогрупп с эпоксидными с раскрытием последних и взаимодействия карбоксильных групп каучука с аминогруппами ПЭПА с образованием амидопроизводных, которые в свою очередь реагируют с эпоксидными группами [26].

С увеличением содержания каучука происходит значительное возрастание эластичности, которое, по-видимому, существенно повышает адгезионную прочность благодаря уменьшению остаточных напряжений и ускорению релаксационных процессов в системе. Возможно также, что взаимодействие карбоксилсодержащего каучука с эпоксидным олигомером приводит к образованию в отдельных звеньях эпоксида гибких поперечных мостиков, положительно влияющих на прочностные и эластические свойства сшитого полимера [28].

За рубежом широко применяются жидкие карбоксилсодержащие бутадиен-нитрильные каучуки хайкар. Они хорошо совмещаются с эпоксидными олигомерами, образуя при отверждении пространственные полимеры [6, 28—30]. В качестве отвердителя предложено применять триэтаноламин. Некоторые свойства этих каучуков приведены в табл. 1.14.

**Таблица 1.14. Свойства зарубежных карбоксилсодержащих
бутадиен-нитрильных каучуков**

Содержание акрилонитрила, %	Вязкость при 27 °С, Па·с	Молекулярная масса	Плотность при 25 °С, г/см ³	Содержание карбоксильных групп, %	Потери массы при нагревании в течение 2 ч при 130 °С, %	Температура стеклования, °
0	35	4000	0,970	2,01	0,5	—80
10	50	3600	—	1,90	1,0	—
18	125	3400	0,948	1,85	1,0	—59
28	625	3400	—	1,80	1,0	—

Полиамиды. Кроме низкомолекулярных полиамидов, используемых в качестве отвердителей (см. с. 63), большое значение приобрели относительно высокомолекулярные полимеры, представляющие собой главным образом растворимые (в спиртах, водно-спиртовых смесях и других растворителях) линейные продукты взаимодействия преимущественно алифатических дикарбоновых кислот с различными диаминами. В частности, в литературе сообщается об использовании полиамида на основе бис(4-аминоциклогексил)-метана и себациновой кислоты с молекулярной массой от 1 000 до 35 000 [32] и других полиамидов [33].

Эпоксиполиамидные клеевые композиции обычно получают в виде пленок методом полива или на каландрах [6]. Клеевые соединения на этих клеях, обладая очень высокой прочностью, достигающей 63 МПа (при 20 °С), недостаточно водостойки [18, 31].

Водостойкую эпоксиполиамидную композицию предложено получать путем совмещения 80 масс. ч. смеси эпоксидного олигомера и жидкого эпоксिनволачного (компонент А) с 20 масс. ч. нерастворимого в этой смеси полимера на основе 11-амиоундекаиновой кислоты (20 масс. ч.) (компонент Б) и 6 масс. ч. смеси равных количеств резорцина и пирокатехина (компонент В). В качестве отверждающего агента используется меламин (3 масс. ч.). Клей отверждается при 175 °С в течение 1 ч [34]. В табл. 1.15 показано,

Таблица 1.15. Влияние состава эпоксиполиамидной композиции на прочность при сдвиге клеевых соединений

Компоненты, масс. ч.			Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
А	Б	В	20 °С	82 °С	176 °С
80	80	80	33,7	26,4	7,0
20	20	—	14,8	10,5	3,5
6	—	6	19,0	21,1	2,8

Таблица 1.16. Водостойкость эпоксиполиамидных композиций

Композиции	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа		
	до испытания	после кипячения в воде в течение 72 ч	снижение прочности, %
FM-1000	49,2	11,3	77
Nargmco 406	31,6	9,1	76,5
A	33,7	28,1	16,7

как влияют перечисленные компоненты на прочностные свойства клеевых соединений.

Следует отметить, что снижение прочности клеевых соединений на клее рецептуры А в 4,5 раза меньше по сравнению с промышленными клеями аналогичного состава. В табл. 1.16 приведены данные о водостойкости описанной выше композиции (А), а также других известных эпоксиполиамидных композиций (FM-1000, Nargmco 406).

Ацетали поливинилового спирта, свойства которых приведены в табл. 1.17, также существенно повышают прочностные характеристики клеевых композиций [35]. Взаимодействие ацеталей с эпоксидными, по-видимому, протекает главным образом за счет реакций между гидроксильными группами, в небольших количествах присутствующих в макромолекулах ацеталей с гидроксильными и эпоксидными группами эпоксидного олигомера с образованием пространственных систем.

Оптимальное содержание поливинилбутирала в композиции на основе эпоксидного олигомера, отверждаемого дициандиамином, составляет 50% (рис. 1.5).

Клеевые соединения на эпоксиноволачных клеях, модифицированных поливинилбутиралем, превосходят по прочности клеевые соединения на фенолополивинилбутиральных клеях [36]; они пригодны также для получения методом экструзии пленочных клеев.

Полиуретаны и полиизоцианаты также используются для модификации эпоксидных олигомеров с целью создания конструкционных клеев [25]. Вполне вероятно, что в результате взаимодействия изоцианатных групп с

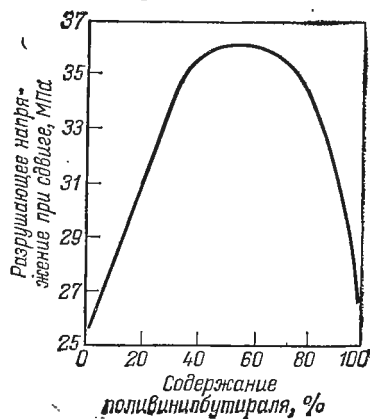
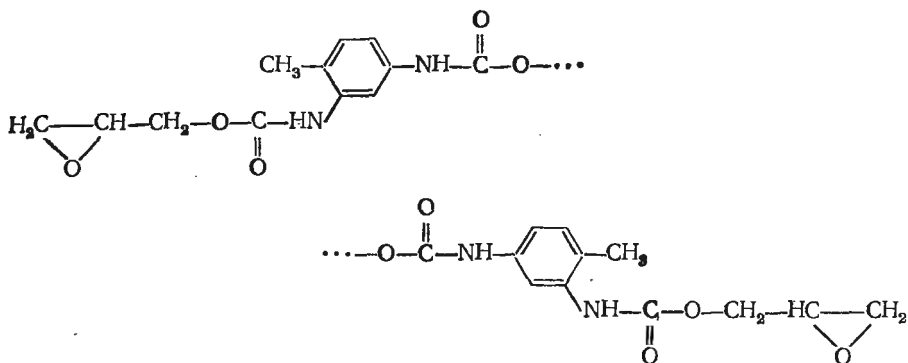


Рис. 1.5. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клее МЭ-1 от содержания поливинилбутирала.

Таблица 1.17. Свойства ацеталей поливинилового спирта

Показатели	Поливинил- формаль	Поливинил- этилаль	Поливинилфор- мальэтилаль	Поливинил- бутираль	Поливи- нил- бутираль- фурфураль	Поливинилкеталь
Плотность, г/см ³	1,24	1,35	1,20	1,10	1,05	1,18
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	6,0—7,0	60—70	60—70	28—39,5	45—50	70—80
Относительное удлинение при раз- рыве, %	5—11	5—10	3—11	15—25	5—15	8—18
Модуль упругости при изгибе, МПа	4000	4000	3200	2000—2200	2390	3300
Теплостойкость по Мартенсу, °С	90—95	100	95	48—54	55—60	90
Водопоглощение за 24 ч при 20 °С, %	1,3	1,2	8,0	0,4—1,0	0,4	1,2
Растворимость	В бензиловом спирте, фено- лах, смесях спиртов и хлорирован- ных углево- дородов	В спиртах, сложных эфирах, хло- рированных углеводоро- дах	В смеси спирта с бензолом и с хлориро- ванными уг- леводорода- ми	В этиловом спирте	В этило- вом спирте	В смеси этило- вого спирта с водой (4 : 1)

функциональными группами олигомеров образуются полиуретандиэпоксиды, содержащие гибкую олигомерную часть, уретановые и концевые эпоксидные группы [37]:



Полиуретандиэпоксиды содержат 2—8% эпоксидных групп, характеризуются хорошей эластичностью и их можно считать перспективными для создания конструкционных клеев.

Известны и другие клеящие композиции, основой которых являются эпоксидные олигомеры, модифицированные уретанами и изоцианатами [38, 39].

Модификация с использованием полимеров, несовместимых с эпоксидными олигомерами. При разработке эпоксидных, а также и некоторых других клеев, являющихся в большинстве случаев многокомпонентными системами, особое значение приобретает вопрос о совместимости компонентов. Чаще всего происходит химическое взаимодействие между компонентами системы, приводящее в результате реакций, протекающих уже при формировании конечного, в большинстве случаев пространственного полимера, к образованию клеевого соединения с ожидаемыми свойствами.

Вместе с тем, рассматривая современные конструкционные эпоксидные клеи, состоящие, как правило, из нескольких компонентов — олигомер, отвердитель, модификатор, наполнитель, тиксотропные и другие добавки, трудно допустить, что все составляющие композицию вещества, в особенности олигомер, модификатор и отвердитель, совместимы. Одним из самых простых примеров является фенолополивинилформальный клей, который раньше применяли, нанося на склеиваемые поверхности раствор фенолформальдегидной смолы, на подсушенный слой которой затем насыпали порошок ацетала. Последующее нагревание под давлением приводило к образованию клеевого шва. Трудно предположить, что в этих условиях происходило достаточно полное химическое взаимодействие; по-видимому, непрореагировавший ацеталь сохранялся в системе, играя роль наполнителя, который, возможно,

даже способствовал повышению прочностных и других показателей клеевого соединения.

Учитывая возможность протекания самых различных реакций между компонентами клеевой системы, например между модификаторами и отвердителями, олигомерами и некоторыми наполнителями и т. д., весьма сложно во многих случаях представить себе механизм явлений, происходящих при смешении этих компонентов. Однако известны примеры, показывающие, что несовместимость компонентов и, как следствие этого, неоднородность композиций не только не являются принципиальным недостатком, но позволяют в ряде случаев получать клеевые системы с улучшенными свойствами [40—44].

Возникновение неоднородности в процессе отверждения композиций происходит в том случае, когда полимер выделяется в виде новой фазы из первоначально однородной системы, причем окончательное формирование соединения происходит не только в объеме, но и на границе раздела фаз.

Вполне вероятно, что введение в отверждающуюся клеевую композицию несовместимого полимера позволяет значительно повысить прочность соединения за счет уменьшения дефектов, препятствует развитию дефектных микротрещин, способствует уменьшению внутренних напряжений, влияет на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение. Эффект усиления зависит, естественно, от количества вводимого полимера и размера его частиц.

Известен способ модификации эпоксидных олигомеров, заключающийся в изменении их вязкоупругих свойств непосредственно на склеиваемых поверхностях в процессе отверждения. Для этого используют диглицидиловые эфиры дифенилолпропана, способные в неотвержденном состоянии образовывать с модификатором — эластифицирующим полимером — гомогенную дисперсию. В ходе отверждения растворимость изменяется и начинается осаждение модификатора в виде равномерно распределенной фазы с размерами частиц 4000 и 400 Å. Эта фаза и обеспечивает высокую прочность и эластичность клея. Клеевые соединения на клее такого типа (PL-717, фирма «Goodrich») имеют разрушающее напряжение при сдвиге при 20°C 37—47, а при 80°C 22—29 МПа, прочность при отдире Т-образного образца при 20°C составляет 7,45 кН/м, а при отдире барабаном при 20 и 80°C — 430 Н·м/м [45].

Приведенные соображения могут быть в определенной степени отнесены и к клеевым композициям на основе взаимопроникающих полимерных сеток [46, 47].

Рассмотрим некоторые примеры композиций, представляющих собой эпоксидный олигомер, содержащий диспергированный в нем термопластичный полимер. В качестве такого термопластичного полимера может использоваться, например, сополимер этилена с 5—50% винилацетата [48]. С увеличением содержания винилацетата прочность, твердость и теплостойкость сополимера уменьша-

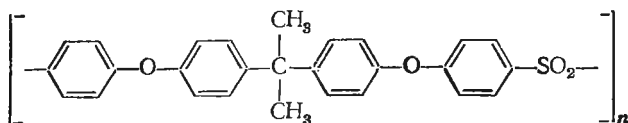
Таблица 1.18. Свойства сополимеров этилена с винилацетатом
Эльвакс, выпускаемых фирмой «Du Pont»

Марки	Содержание винил-ацетата, %	Плотность при 23 °С, г/см ³	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору	Точка размягчения по методу «кольца в шаре», °С	Примечание
Эльвакс 40	39—42	0,965	58	1300	35	93	Хорошо совме-стим с различ-ными смолами
Эльвакс 150	32—34	0,957	70	700	67	115	Обладает высокой адгезией к алю-миниевым спла-вам
Эльвакс 250	27—29	0,951	141	750	72	137	Обладает высокой эластичностью и адгезией к раз-личным мате-риалам
Эльвакс 260	27—29	0,954	204	950	80	154	Наиболее высоко-молекулярный продукт

ются, а эластичность и показатели адгезионных свойств возрастают. При содержании 16—25% (мол.) винилацетата сополимеры каучукоподобны. При содержании винилацетата 26—35% полимеры размягчаются при 62—75 °С, образуя очень эластичные и клейкие продукты. Отечественная промышленность выпускает такой сополимер под названием «севилен». Некоторые свойства сополимеров Эльвакс фирмы «Du Pont» приведены в табл. 1.18 [16].

Основой эпоксидных клеевых композиций, содержащих термопластичные добавки, могут быть дифенилолпропановые, циклоалифатические олигомеры, продукты реакции эпихлоргидрина с резорцином, аминами и многие другие эпоксисоединения.

В качестве термопластичных добавок предложено использовать также высокомолекулярные термопластичные гидроксилсодержащие полиэфир, так называемые фенокисмолы, имеющие молекулярную массу 30 000 и более. Может быть применен полисульфон со средней молекулярной массой 10 000, имеющий строение



где $n=50\text{—}113$.

**Т а б л и ц а 1.19. Состав клеевых композиций на основе
эпоксидных олигомеров, модифицированных термopластичными
сополимерами и полиэфирами**

Компоненты	Количество, масс. ч.				
	I	II	III	IV	V
Эпоксидный диановый олигомер с мол. мас- сой 350—400	100	100	100	70	100
Эпоксидный диановый олигомер с мол. мас- сой 3500—4000 (темп. размягчения 145— 155 °C)	—	100	—	130	—
Сополимер этилена с винилацетатом (32— 42% винилацетата и 58—61% этилена)	—	25	25	28	—
Сополимер этилена с винилацетатом (27— 29% винилацетата и 71—73% этилена)	—	—	—	—	3,8
Дициандиамид	8	8,4	8	9,8	11
Имидазол	0,5	0,5	0,5	0,5	—
Феноксисмола	—	—	60	—	72,3
Аэросил	5	—	—	—	—
Алюминиевый порошок	—	—	—	—	44
Диоксид титана	—	—	—	2	—

Для приготовления клеевой композиции в смесь эпоксидного олигомера и сополимера этилена с винилацетатом, нагретую до 50—250 °C, вводят феноксисмолу или полисульфон. Затем смесь охлаждают до 65—130 °C и добавляют отвердитель и ускоритель. Клеевую пленку получают обычными методами — литьем или прессованием при 65—130 °C. Отверждают композицию при 90—200 °C (в зависимости от состава). Составы и свойства подобных композиций приведены в табл. 1.19 и 1.20.

Рассматривая приведенные в таблицах данные, можно сделать некоторые выводы о влиянии отдельных компонентов на прочность и эластичность пленочных клеев. Введение сополимера этилена с винилацетатом, а также феноксисмолы повышает прочность при сдвиге при 20 °C в два и более раза. Введение только феноксисмолы дает возможность повысить прочность при 82 °C, но при этом эластичность невысока.

**Т а б л и ц а 1.20. Свойства клеевых соединений, выполненных
с помощью композиций на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных
термopластичными сополимерами и полиэфирами***

Показатели	Композиции				
	I	II	III	IV	V
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа					
при 20 °C	24,8	45,8	50,8	54,0	57,8
при 82 °C	36,7	37,6	48,1	38,2	50,0
при 120 °C	23,7	13,3	17,9	—	23,3
Прочность при отдире, кН/м	0,178	3,2	5,72	8,6	1,4

* Клеи отверждали при 120 °C в течение 1 ч при давлении 0,35 МПа.

К модифицирующим эпоксидные системы полимерам следует отнести и полиарилаты, характеризующиеся высокой теплостойкостью (до 300 °С), хорошей механической прочностью, водо- и химической стойкостью.

Растворимые полиарилаты [49—51], в частности полимеры на основе фенолфталеина и терефталевой кислоты (Ф-2), введенные в виде тонкодисперсного порошка в эпоксидный олигомер, могут быть одновременно модификатором, отвердителем и наполнителем эпоксидных композиций. Отверждение эпоксидного олигомера в присутствии полиарилата происходит, вероятно, в результате взаимодействия эпоксидной группы со сложноэфирной связью в основной цепи полимера. Процесс может протекать в отсутствие растворителя, что имеет большое значение при изготовлении эпоксидных композиций. Наряду с полиарилатом в качестве отвердителей могут быть использованы ангидриды кислот. Высокими значениями ударной вязкости и прочности при изгибе характеризуется клеевая композиция, состоящая из эпоксидного олигомера с молекулярной массой 480—540 (100 масс. ч.), полиангидрида себацिनвой кислоты (50 масс. ч.), и 30—50 масс. ч. полиарилата Ф-2, имеющего теплостойкость до 250 °С.

Описана клеевая композиция на основе эпоксидного олигомера с добавками термопластичной фенокиссмолы, полисульфона или полиамида, отверждающаяся при 125—177 °С [52].

Модификаторы, повышающие эластичность клеевых композиций

Полисульфиды. В эпоксидных клеевых системах используются обычно жидкие тиоколы, представляющие собой продукты реакции ди(β-хлорэтил)формаль или 1,2,3-трихлорпропана с полисульфидом Na. При взаимодействии с эпоксидными олигомерами они образуют сополимеры [6, 53]. Полисульфиды могут быть и отвердителями [6] эпоксидных систем.

Модификация полисульфидами приводит к получению композиций с повышенной эластичностью, отверждающихся при комнатной температуре. Водостойкость клеевых соединений и стойкость к воздействию пониженных температур удовлетворительные. К недостаткам клеевых соединений следует отнести невысокую теплостойкость (до 80 °С).

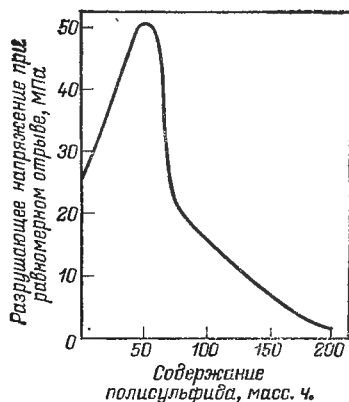


Рис. 1.6. Зависимость прочности при равном отрыве клеевых соединений на эпоксиднополисульфидной композиции от содержания полисульфида (в масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера).

Отвердителями эпоксиполисульфидных клеев кроме алифатических аминов могут быть также диметиламинометилфенол (до 10% от массы олигомера) и трис(диметиламинометил)фенол. Используя последний, удается достигнуть высоких показателей прочности клеевых соединений. Зависимость прочности соединений при равномерном отрыве (при 20°C) от соотношения эпоксидного олигомера и полисульфида показана на рис. 1.6. Отверждение производилось при комнатной температуре в течение 7 сут. Примерные составы эпоксиполисульфидных клеев приведены ниже [6]:

	I	II	III
Эпоксидный олигомер	100	100	100
Полисульфид	10	20	175
Резорцин	—	20	—
Диметиламиноэтиловый спирт	4	—	—
Триэтиламин	4	—	10
Раствор гексаметилентетрамина (45%-ный)	—	25	—
Наполнитель	—	—	8

Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге составляет для композиций I и II 20,3 и 11,4 при 20°C и 3,0 и 12,5 МПа при 121°C. Отверждение производилось при 93°C в течение 1 ч.

К отечественным эпоксиполисульфидным клеям относятся клеи КЛН-1 и К-153.

Олигоэфиракрилаты также относятся к эластифицирующим модификаторам. Используются главным образом олигоэфиракрилаты МГФ-9 и ТГМ-3 [54]. Количество олигоэфиракрилатов, добавляемых в эпоксидную композицию, составляет обычно 20—30% от массы эпоксидного олигомера.

Взаимодействие компонентов, которое в присутствии аминных отвердителей происходит при комнатной температуре, приводит к увеличению эластичности и морозостойкости, но ухудшает водостойкость клеевых соединений [55]. В ряде случаев прочностные характеристики клеевых соединений при введении олигоэфиракрилатов не изменяются [53].

Известны эпоксидные композиции, содержащие кроме олигоэфиракрилатов также полисульфиды и карбоксилатные каучуки, однако по прочности и водостойкости клеевых соединений они уступают клеевым соединениям на обычном дифенилолпропановом олигомере.

Уретановые каучуки. Взаимодействие эпоксидных олигомеров с уретановыми каучуками приводит к улучшению эластических свойств отвержденных композиций и ускорению процесса отверждения в присутствии ароматических диаминов.

Исследование отверждения при комнатной температуре композиций, представляющих собой смеси эпоксидного дианового олигомера с молекулярной массой 400—500 (содержание эпоксидных групп 21,9%), жидкого уретанового каучука, полученного в резуль-

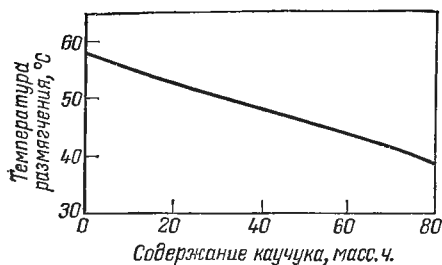


Рис. 1.7. Зависимость температуры размягчения отвержденных эпоксиуретановых композиций от содержания каучука (в масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера).

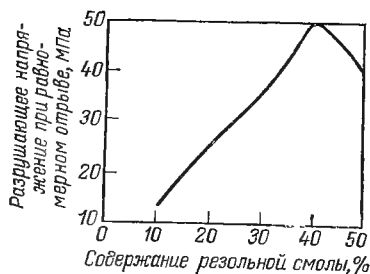


Рис. 1.8. Зависимость прочности при равномерном отрыве клеевых соединений на эпоксифенольном клее от содержания резольной смолы.

тате реакции полигидроксипропендиолов с 2,4-толуилендиизоцианатом (содержание групп NCO — 3,16%) в присутствии 1,3-дифенилендиаминна, показало, что увеличение скорости отверждения системы объясняется участием каучука в образовании пространственной структуры конечного полимера [56]. Высказано предположение, что в процессе отверждения протекают одновременно две реакции: присоединение диамина к изоцианатным группам каучука и раскрытие эпоксидных циклов. Участие каучука в образовании сшитого полимера отражается на его эластичности; температура размягчения полимера понижается с увеличением содержания каучука в композиции (рис. 1.7).

Модификаторы, повышающие теплостойкость клеевых композиций

Фенолальдегидные олигомеры. Кроме эпоксиноволачных смол, получаемых взаимодействием фенольных новولاков с эпихлоргидрином, для отверждения и одновременной модификации, приводящей к значительному повышению теплостойкости эпоксидных клеевых систем, применяют резольные и новولاчные продукты конденсации фенолов преимущественно с формальдегидом. Отверждение резольными смолами происходит при 150—200 °C в результате взаимодействия метилольных групп фенольного олигомера с гидроксильными группами эпоксида, а также гидроксильных групп резольных или новولاчных олигомеров с эпоксидными группами.

При сплавлении эпоксидного олигомера с молекулярной массой 350—400 с резольной смолой при 95—110 °C получают композиции, обеспечивающие не только повышенную теплостойкость,

но и высокую прочность при равномерном отрыве. Наиболее высокая прочность (50 МПа) достигается при соотношении эпоксиды и фенольной смолы 60:40 (рис. 1.8). Клеи на основе этой композиции могут быть получены и в виде пленки на подложке.

Теплостойкие клеевые композиции получают и при взаимодействии эпоксидных олигомеров с молекулярной массой 480—540 с новолачными смолами [57, 58]. В отличие от эпоксирезольных систем эпоксिनovoлачные композиции могут быть получены не только в виде смеси, но и в виде блок-сополимеров различной молекулярной массы, образующихся при взаимодействии эпоксидных и новолачных олигомеров в расплаве или в растворе.

Отверждение эпоксिनovoлачных блок-сополимеров (ЭНБС) при температурах выше 120°C приводит к образованию пространственных полимеров. Оптимальный температурный интервал отверждения составляет 160—200°C, причем с повышением температуры продолжительность отверждения уменьшается с 15 до 4—5 ч. Условия отверждения могут быть улучшены путем введения в ЭНБС таких катализаторов, как дициандиамид (0,5%). Введение 0,1% триэтанолamina позволяет снизить продолжительность отверждения при 160°C до 3 ч и при 120°C до 8 ч, правда, при некотором снижении прочностных характеристик клеевых соединений [59].

Клеевые соединения на немодифицированных ЭНБС устойчивы к термическому старению при температурах до 300°C.

С целью увеличения прочности клеевых соединений ЭНБС модифицируют поливинилбутиралем, карбоксилсодержащими каучуками (например, СКН-26-1А) и фторопластом (42В). Такие модифицированные ЭНБС составляют основу конструкционных пленочных клеев [36] марок БЭН-20, БЭН-50, КЭН-50 и ФЭН (см. с. 87).

Для синтеза ЭНБС применяют новолачные смолы и различные резолы, например марки К-212 [9].

Модуль упругости при изгибе ЭНБС, отвержденных при 180°C в течение 15 ч, составляет 3400—4700 МПа, теплостойкость (по Вика) колеблется в пределах 95—135°C, усадка полимеров 0,2—0,5%.

Свойства модифицированных эпоксिनovoлачных клеевых композиций рассмотрены в разделе, посвященном пленочным клеям (см. с. 82).

Элементоорганические соединения имеют наибольшее значение для создания эпоксидных клеев с высокой теплостойкостью [16]. Для получения клеев применяют полиорганосилоксаны, которые при взаимодействии с эпоксидными олигомерами образуют теплостойкие блок-сополимеры, а также титансодержащие и другие элементоорганические соединения. Композиции отверждаются при комнатной температуре и при нагревании с применением низкомолекулярных полиамидов, полиангидридов и других отвердителей.

Прочие модификаторы эпоксидных олигомеров

Для модификации олигомеров с целью повышения их водостойкости и эластичности используются продукты этерификации алифатических эпоксидов жирными кислотами (ДЭГ-Ж), эфирами фталевой кислоты (ДЭГ-Ф) и изоцианатами (ДЭГ-У) [66].

Отечественные олигодиепексиды (ПДИ-ЗА, УП-563, УП-599) хорошо совмещаются с эпоксидами, образуя композиции с повышенными морозостойкостью и эластичностью [62].

Поливинилхлоридом и перхлорвиниловой смолой модифицируют те эпоксидные композиции, которые предназначены для склеивания поливинилхлоридных пластиков между собой, с металлами и пенопластами [18]. К композициям этого типа относятся клеи ПФЭД и ПЭД, состав и свойства которых приведены на с. 63.

Изучены адгезионные свойства эпоксидированных олигомеров на основе продуктов реакции фенола с формальдегидом, уксусным, бензойным и масляным альдегидами и акролеином.

Наиболее высокая прочность при сдвиге при 20 °С клеевых соединений дуралюмина (около 40 МПа) достигнута при модификации олигомером, синтезированным из диметилвинилэтинил-*n*-оксифенилэтана и формальдегида [60, 61].

Эпоксиноволачные олигомеры с целью повышения прочности клеевых соединений при 260—315 °С модифицируют 4,4-диаминодифенилсульфоном (в общем растворителе) [63].

Кроме рассмотренных выше наиболее широко используемых модифицирующих веществ в литературе описаны и другие добавки к эпоксидным олигомерам — полимеркаптаны, карбамидные смолы [2, 6], фурановые производные [18] и другие соединения [64].

Реакционноспособные растворители

Обычными растворителями эпоксидных олигомеров являются кетоны, эфиры, бутиловый спирт, эфиры гликолей, толуол, ксилол, 2-нитропропан, диметилформамид, их смеси и другие органические растворители.

Для модификации эпоксидных олигомеров с целью снижения их вязкости, придания им в отдельных случаях повышенной эластичности и водостойкости в качестве активных растворителей предложены различные моноэпоксидные соединения, смеси алифатических эпоксидных олигомеров с фенилглицидиловым эфиром (1:1) и другие соединения. Свойства некоторых из них приведены ниже:

	ЭФГ (фенилглицидиловый эфир)	УП-616 (крезилглицидиловый эфир)	УП-624 (бутилглицидиловый эфир)
Вязкость $\times 10^3$, Па·с . . .	—	6—8 (25 °С)	1 (20 °С)
Содержание, %			
эпоксидных групп . . .	23—27	23	26—29
общего хлора, не более .	2,5	1,0	1,0
иона хлора, не более .	0,015	нет	нет

Кроме перечисленных выше в качестве реакционноспособных разбавителей предложены аллилглицидиловый эфир, 1,4-бутандиолглицидиловый эфир, фенол [6], фуриловый спирт, бутиролактон, трифенилфосфат и др. [19].

Во многих случаях введение в эпоксидные композиции активных разбавителей приводит к некоторому снижению их теплостойкости и механической прочности.

Пластификаторы

Хотя эпоксидные композиции, в особенности модифицированные, при отверждении имеют относительно небольшую усадку, и остаточные напряжения, возникающие в процессе формирования клеящих пленок, также невелики, в отдельных случаях целесообразно введение пластифицирующих добавок, не вступающих в химическое взаимодействие с эпоксидом. К числу наиболее широко применяемых пластификаторов относятся дибутилфталат, дибутилсебагинат, диоктилфталат, хлорированный дифенил. Если введение пластификаторов в высоковязкую клеевую систему способствует улучшению клеящих свойств, то в низковязкой композиции пластифицирующее вещество будет играть отрицательную роль, приводя к снижению механической прочности и ухудшению клеящих свойств. Влияние количества пластификатора на клеящую способность эпоксидного полимера, отвержденного полиэтиленполиамином, показано ниже:

Количество дибутилфталата, % . . .	10	15	20
Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа	13,2	10,4	9,4

Следует все же отметить, что в большинстве случаев введение пластификаторов в эпоксидные клеящие системы уменьшает их теплостойкость и в конечном счете (например, при старении) приводит к снижению прочности клеевого соединения.

Отвердители

Эпоксидные клеевые композиции отверждаются в результате поликонденсации эпоксида с полифункциональными соединениями (полиаминами, полиангидридами, изоцианатами, феноло- и аминоформальдегидными олигомерами, полиамидами и др.) или ионной полимеризации в присутствии инициаторов. Отверждение происходит в процессе формирования клеевого соединения при комнатной или при повышенной температуре. Условия отверждения, свойства клеев и клеевых соединений в значительной степени зависят от химической природы и количества отвердителя (табл. 1.21) [65].

Алифатические полиамины и низкомолекулярные полиамиды отверждают эпоксиды при комнатной температуре и при нагрева-

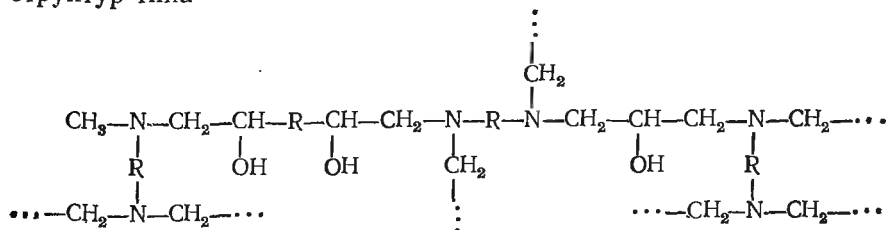
Таблица 1.21. Влияние химической природы отвердителя на свойства клеевых соединений дуралюмина на эпоксидных клеях

Отвердители	Условия отверждения		Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге, МПа							
	продолжительность, ч	температура, °C	при 25 °C		при 82 °C		при 121 °C		при 260 °C	
			до старения*	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Диэтилентриамин	1	93	14,0	1,4	11,4	0,25	4,8	—	—	—
Диэтиламинопропиламин	1,5	93	9,2	6,3	10,2	6,2	10,1	—	—	—
Низкомолекулярный полиамид	1,5	93	17,6	2,4	9,0	0,35	2,0	0,15	—	—
BF ₃ -Комплекс	2	160	11,6	2,2	3,6	3,8	1,2	3,2	1,4	0,6
Фталевый ангидрид	3	160	13,2	2,5	10,5	1,5	11,5	2,1	0,9	2,3
Гексагидрофтале- вый ангидрид	3	160	13,2	6,0	20,5	10,1	4,1	12,0	1,8	0,9
4,4-Метиленди- амин	2	160	12,5	1,7	12,2	1,8	12,3	6,3	1,6	0,55
Дициандиамид	2	177	14,4	1,1	21,2	1,6	11,2	1,4	1,3	2,0
Пиромеллитовый диангидрид	1	177	15,8	12,3	13,6	11,8	11,9	11,1	7,0	4,6

* Старение при 260 °C в течение 200 ч.

нии; ангидриды кислот, ароматические полиамиды и амиды кислот — только при нагревании. Применение алифатических аминов и полиамидов, как правило, приводит к образованию менее тепло-стойких композиций, чем при отверждении ангидридами кислот, ароматическими аминами и дициандиамидом. Наиболее высокими термостойкостью и термостабильностью характеризуется клеевая система, отвержденная пиромеллитовым ангидридом. Наиболее высокие прочностные показатели при 82 °C имеют композиции, отверждаемые дициандиамидом и гексагидрофталевым ангидридом.

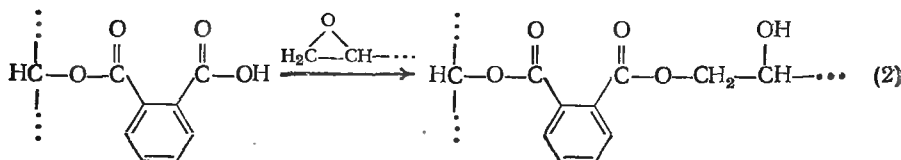
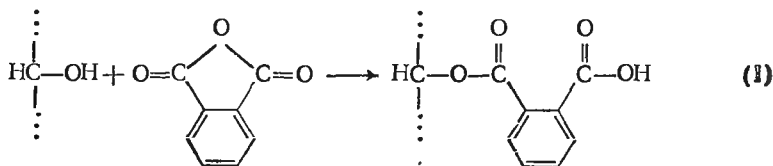
Особенности протекающих при отверждении химических реакций, приводящих к образованию пространственных полимеров, пока изучены недостаточно. Так, наиболее вероятно, что реакция между первичными аминами и эпоксидами приводит к возникновению структур типа



В результате взаимодействия дифункциональных эпоксидов со вторичными аминами образуются полимеры линейного строения;

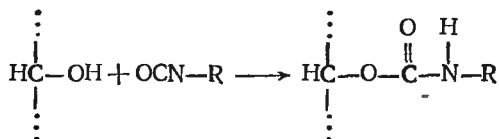
возникновение поперечных связей происходит только при наличии в молекуле более двух эпоксидных групп.

При отверждении ангидридами органических кислот, по-видимому, вначале происходит ацилирование гидроксильной группы эпоксиды с образованием эфира (1), после чего карбоксильная группа образовавшегося эфира взаимодействует с эпоксидной группой другой молекулы (2):



Гидроксильная группа способна к дальнейшим превращениям по реакции (1).

Процесс отверждения эпоксидов изоцианатами протекает по схеме



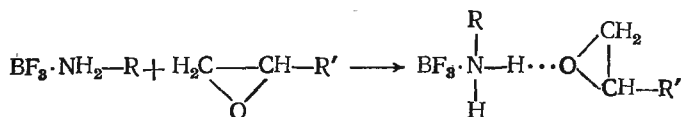
Кроме этой основной реакции может иметь место взаимодействие эпоксидных и изоцианатных групп, в результате которого образуются пространственные полимеры [2, 3, 6].

Отверждение эпоксидных олигомеров фенолоформальдегидными происходит в результате реакции между метилольными группами эпоксиды, а также фенольных групп с эпоксидными.

Могут быть использованы и аминокформальдегидные смолы, в частности карбамидоформальдегидные, которые вводят в количестве 20—30% от массы композиции.

В процессе отверждения эпоксидных олигомеров под действием инициаторов ионной полимеризации, например кислот Льюиса и их комплексов с различными соединениями (комплексы трехфтористого бора), вероятно, имеет место сольватация комплекса эпоксидными группами олигомера с образованием водородной связи

между кислородом эпоксидной группы и атомом водорода, связанным с атомом азота:



Процесс отверждения под действием инициаторов ионной полимеризации протекает при комнатной температуре значительно быстрее, чем отверждение алифатическими аминами [2, 3, 6].

К отечественным отвердителям этого типа относятся комплексы трехфтористого бора с анилином (УП-605/1), бензиламином (УП-605/3), *n*-толуидином (УП-605/5) и моноэтиламином (УП-606). Теплостойкость по Мартенсу отвержденного с использованием упомянутых комплексов эпоксидного олигомера ЭД-20 составляет 115—136 °C [9].

Ниже приводятся характеристики наиболее широко применяющихся отвердителей конструкционных эпоксидных клеев. Несмотря на то что самые прочные конструкционные клеи получаются при отверждении эпоксидных композиций при нагревании в присутствии полиангидридов, ароматических полиаминов, дициандиамида и некоторых других соединений, описание свойств отвердителей будет начато с алифатических аминов, низкомолекулярных полиамидов и других веществ, применение которых в производстве

Таблица 1.22. Свойства отечественных алифатических аминных отвердителей

Отвердители	Температура, °C			Количество отвердителя, масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера	Примерный режим отверждения
	плавления	кипения	совмещения с олигомером		
Диэтилентриамин (ДЭТА)	—	206,7	20—40	8—12	25 °C—5 сут 80 °C—8—10 ч 100 °C—4—6 ч
Триэтилентетрамин (ТЭТА)	—	77	20—40	10—13	150 °C—20 ч
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	—	—	20—30	10—14	25 °C—5 сут. 80 °C—8—10 ч 100 °C—4—6 ч
Гексаметилендиамин (ГМДА)	42	200	40—60	10—15	60 °C—10 ч 80 °C—8 ч 100 °C—6 ч 120 °C—3 ч
Сложные амины на основе кубовых остатков ГМДА	—	—	20—40	15—20	25 °C—5 сут 80 °C—10—12 ч 100 °C—4—6 ч 120 °C—3 ч
Триэтаноламин (ТЭА)	—	170—225	40—80	15—20	80—100 °C—6—8 ч

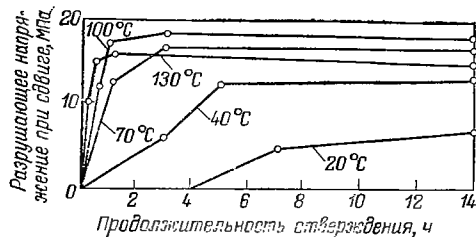


Рис. 1.9. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений металла на клею, отвержденном алифатическим амином, от температуры и продолжительности отверждения.

различных промышленных клеевых конструкций получило широкое распространение.

Алифатические амины. В качестве отвердителей эпоксидных олигомеров для получения композиций, отверждающихся при комнатной температуре, используют преимущественно первичные амины (табл. 1.22). Предложен также диэтиламинопропиламин, образующий композиции с длительной жизнеспособностью, и другие амины [2, 3, 6].

Следует иметь в виду, что клеевые соединения на композициях, отверждаемых аминами при комнатной температуре, обладают сравнительно невысокой прочностью. При повышении температуры до определенного предела прочность увеличивается (рис. 1.9)

Для ускорения отверждения в ряде случаев в композиции вводят ускорители, представляющие собой соединения, содержащие гидроксильные группы — фенолы, спирты (табл. 1.23).

Эффективно применение в качестве ускорителя небольших количеств 2%-ного спиртового раствора нигрозина в ацетоне [66].

При составлении эпоксидных композиций соотношение между олигомером и отвердителем должно быть стехиометрическим, но на практике обычно берется небольшой избыток отвердителя. Количество отвердителя рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{Э(M/n)}{43} K$$

где $Э$ — содержание эпоксидных групп; M — молекулярная масса амина; n — число атомов водорода в первичных и вторичных аминных группах; 43 — молекулярная масса эпоксидной группы; $K=1,2-1,4$ — коэффициент, определяемый экспериментально и зависящий от природы амина.

Таблица 1.23. Влияние ускорителей на скорость отверждения низкомолекулярного эпоксидного олигомера при 20 °С N(β-аминоэтил)пиперазином

Ускорители	Количество ускорителя, масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера	Скорость изменения эпоксидного числа, %/ч
—	—	42
Фенол	14,8	107
Бутанол	12,0	62
Циклогексанол	15,3	58
m-Нитрофенол	14,5	114
n-Крезол	16,4	114

Три использования полиэтиленполиаминов (ПЭПА) расчет вед-
дуг по диэтилентриамину (ДЭТА), содержащему 5 атомов водоро-
да в аминных группах [5, 66]. В этом случае

$$M/n = 103/5 = 20,6$$

Для достижения оптимальных свойств алифатические амины вводят в количестве 8—20 масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера — в зависимости от типа взятого амина и молекулярной массы эпоксидного олигомера. Зависимость теплостойкости эпоксидной композиции от содержания в ней полиэтиленполиаминов показана на рис. 1.10. Перед отверждением олигомер или клеевую композицию вакуумируют при 25—30 °С для удаления воздуха.

Природа аминного отвердителя влияет на жизнеспособность композиции. Большой жизнеспособностью обладают клеи, отверждаемые диэтиламинопропиламин. Ниже приведены данные о жизнеспособности композиции на основе эпоксидного олигомера с молекулярной массой 400—600 (100 масс. ч.), отвержденной различными аминами:

	Жизнеспособ- ность при комнатной тем- пературе, мин
Диэтилентриамин, 8 масс. ч.	53
Диметиламинопропиламин, 6 масс. ч.	55
Диэтиламинопропиламин, 6 масс. ч.	210
Диэтиламин, 12 масс. ч.	6

Увеличение количества вводимых в качестве отвердителя сложных алифатических аминов снижает водостойкость (при 60 °С) и прочность клеевых соединений на основе композиции из эпоксидного олигомера с молекулярной массой 400 и 20 масс. ч. (на 100 масс. ч. олигомера) олигоэфиракрилата МГФ-9 (рис. 1.11). Это может быть объяснено блокированием части активных центров поверхности субстрата [55].

Алифатические амины используются также для ускорения отверждения эпоксидных олигомеров ангидридами двухосновных кислот.

Низкомолекулярные полиамиды обеспечивают получение эпоксидных композиций с повышенной эластичностью, большей жизнеспособностью и сравнительно малой усадкой; они менее токсичны, чем амины.

Отечественные низкомолекулярные полиамиды представляют собой продукты конденсации различных фракций полиэтиленполиаминов с димеризованными метиловы-

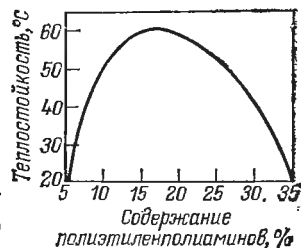


Рис. 1.10. Зависимость теплостойкости эпоксидного клея от содержания полиэтиленполиаминов.

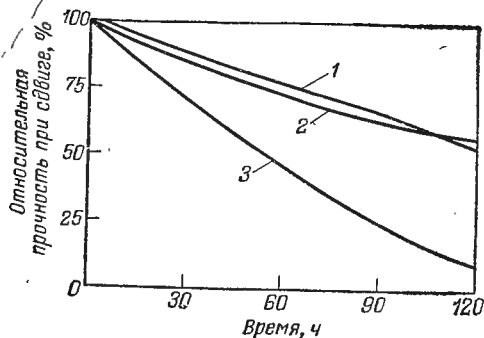


Рис. 1.11. Зависимость прочности при сдвиге эпоксидной композиции на основе олигомера с мол. массой 400, содержащей 20% олигоэфиракрилата МГФ-9, от количества отвердителя (сложные алифатические амины):

1 — 15 масс. ч.; 2 — 20 масс. ч.; 3 — 30 масс. ч.

ров жирных кислот льняного масла и этиленгликоля (ЛТ). Характеристика отечественных низкомолекулярных полиамидов приведена в табл. 1.24, зарубежных — в табл. 1.25.

Растворителями полиамидов обычно являются следующие смеси: изопропиловый спирт+толуол (1:1), ксилол+бутанол (4:1), ксилол+этилцеллозольв (9:1).

Изоцианаты. Для отверждения эпоксидных смол используют толуиленидиизоцианат, полиметиленифенилизоцианат, уретан ДГУ, а также некоторые частично или полностью блокированные изоцианаты [1, 2, 9].

Дициандиамид (ДЦДА) — латентный отвердитель, представляющий исключительно большой интерес для однокомпонентных конструкционных эпоксидных клеев, выпускающихся в виде пле-

Таблица 1.24. Свойства отечественных низкомолекулярных полиамидов

Марки	Внешний вид	Аминное число*	Вязкость при 20°С, Па·с
Л-18	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до темно-коричневого цвета	160—185	30—40
Л-19	То же	210—235	14—20
Л-20	»	300—340	7—10
С-18	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до бурого цвета	145—185	14—20
С-19	То же	190—235	5—12
С-20	»	270—325	3—10
Т-19	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до коричневого цвета	120—160**	—
ЛТ-13	Твердые куски коричневого цвета	4—16**	—
ПО-90	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до коричневого цвета	80—100	—
ПО-200	То же	170—210	50—70
ПО-300	»	280—310	35—45

* Выражается числом мг КОН, эквивалентных числу мг кислоты, израсходованной на 1 г полиамида.

** Выражается в мг HCl на 1 г полиамида.

Марка	Аминное число*	Вязкость при 75 °С, Па·с
Versamid 100	85—95	0,7—1,2 (100 °С)
Versamid 115	210—230	3,1—3,8
Versamid 125	290—320	0,7—0,9
Versamid 140	350—400	0,2—0,6

* В мг КОН на 1 г полиамида.

нок, порошка, прутков, брусков, а также в виде растворов. Благодаря наличию двух активных атомов водорода, связанных с первичной аминогруппой, и двух активных атомов водорода, связанных с вторичной аминогруппой, дициандиамид взаимодействует как с эпоксидными, так и с гидроксильными группами.

ДЦДА — кристаллическое вещество с температурой плавления 205—209 °С, совмещается с эпоксидными олигомерами при 150—170 °С, растворим в метил- и этилцеллозольве и диметилформамиде. Отверждение происходит при температурах не ниже 120 °С [18]. На рис. 1.12 показана зависимость продолжительности отверждения дициандиамидом от температуры.

Для приготовления композиций, содержащих дициандиамид, обычно предварительно его смешивают с твердым измельченным эпоксидным олигомером в шаровых мельницах. Жидкие клеевые композиции получают путем смешения смолы с раствором дициандиамида в метил- или этилцеллозольве. Количество дициандиамида, вводимого в композицию, колеблется в пределах 6—26% от массы олигомера; обычно вводят 10%.

Композиции на основе эпоксидного олигомера с молекулярной массой 400, отвержденные дициандиамидом при 100 °С в течение 4 ч и при 140 °С в течение 8 ч, имеют температуру плавления 205—209 °С, разрушающее напряжение при 20 °С составляет 65—70 МПа, относительное удлинение при разрыве 0,5—2,0%, теплостойкость по Мартенсу 112—120 °С.

Введение в эпоксидную композицию, содержащую ДЦДА, сульфаниламида приводит к образованию композиций, характеризующихся высокой стойкостью к длительному действию кипящей воды (табл. 1.26).

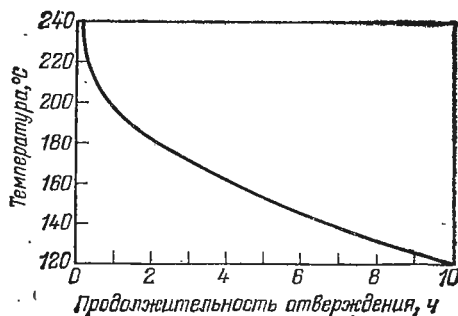


Рис. 1.12. Зависимость продолжительности отверждения эпоксидной композиции дициандиамидом от температуры.

Т а б л и ц а 1.26. Влияние сульфаниламида на водостойкость
эпоксидной клеевой композиции [67]

Количество дициандиамида на 100 масс. ч. олигомера, г	Количество сульфаниламида на 100 масс. ч. олигомера, г	Разрушающее напряжение клеевых соединений при 121 °С, МПа	
		исходных	после кипячения в течение 2 мес.
8	0	30,2	3,5
7	3	23,2	3,6
5	9	20,5	5,0
3	15	29,5	8,3
1	21	19,1	10,4

Оптимальными свойствами характеризуется композиция, содержащая 3 масс. ч. дициандиамида и 15 масс. ч. сульфаниламида на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера.

Типичные составы, отверждаемые ДЦДА, содержат обычно один или два эпоксидных олигомера (чаще всего используются твердые олигомеры), модификатор (до 75% от массы олигомера) и около 10% ДЦДА. Так, композиция, состоящая из 25 масс. ч. эпоксидного олигомера с молекулярной массой 350—400, 75 масс. ч. высокомолекулярного полиамида, растворимого в водно-спиртовых смесях, и 10 масс. ч. ДЦДА, отверждается при 170 °С в течение 1 ч, образуя клеевые соединения с очень высокой эластичностью и разрушающим напряжением при сдвиге (при 20 °С) 43,5—46,2 МПа [6].

Кроме ДЦДА к числу латентных отвердителей относятся ароматические амины, дигидразиды и комплексы BF_3 — амин. Сообщается о возможности использования в качестве однокомпонентного латентного отвердителя смеси 10 масс. ч. тримеллитового ангидрида и 0,5 масс. ч. 2-метилимидазола [6].

Ангидриды карбоновых кислот. Эпоксидные олигомеры отверждаются ангидридами ди- и поликарбоновых кислот при температурах выше 100 °С в течение времени, при котором может происходить частичное улетучивание ангидрида. Для ускорения процесса отверждения используют добавки незначительных [0,5—3,0% (масс.)] количеств аминов, органических кислот и их солей, соединений, содержащих сульфидные группы, а также органических кислот, фенолов, соединений фосфора, мышьяка и других веществ [18]. Ниже показано, как подобные добавки (0,01 моль) влияют на степень отверждения (при 130 °С в течение 5 ч) композиции, состоящей из фенилглицидилового эфира (1 моль) и фталевого ангидрида (1 моль):

	Степень отвержде- ния, %		Степень отвержде- ния, %
Диметиланилин	70	Фталат натрия	68
Ацетат натрия	80	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	10
Нафтенат кальция . . .	80	Фталевая кислота . .	10

Весьма эффективны в качестве ускорителей третичные амины не менее чем с двумя алкильными заместителями у атома азота. Наибольшую скорость отверждения обеспечивает диметилбензил-амин. Активность аминных ускорителей усиливается введением небольших количеств спиртов, фенолов, карбоновых кислот, являющихся, вероятно, сокатализаторами процесса.

Зависимость продолжительности отверждения композиции на основе циклоалифатического эпоксидного олигомера УП-612 от типа отвердителя и количества ускорителя (комплекс $\text{BF}_3 + n$ -толуидин) приведена в табл. 1.27. Введение в композиции n -оксифенил- β -нафтиламина увеличивает скорость отверждения в 2—4 раза [72].

В табл. 1.28 приведены характеристики наиболее часто применяемых в качестве отвердителей ангидридов карбоновых кислот. Количество отвердителя рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{\mathcal{E}M}{43} K$$

где $\mathcal{E}$ — содержание эпоксидных групп, %; M — молекулярная масса ангидрида; 43 — молекулярная масса эпоксидной группы; $K=0,15—1,20$ — коэффициент, определяемый экспериментально и зависящий от типа ангидрида.

Количество введенного отвердителя влияет на теплостойкость и термостабильность эпоксидных композиций. Максимальную теплостойкость (по Мартенсу) имеет композиция, состоящая из олигомера с молекулярной массой 390—430, отвержденного 50% малеи-

Таблица 1.27. Влияние типа отвердителя и ускорителя (комплекс BF_3 с n -толуидином) на продолжительность отверждения композиции на основе циклоалифатического олигомера УП-612

Отвердители*	Количество ускорителя, масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксида	Продолжительность отверждения	
		при 150 °C	при 100 °C
Гексагидрофталевый ангидрид	0	4 ч	37 ч
	1	9 мин	155 мин
	2	12—15 с	—
<i>цис</i> -3,6-Эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид	0	6 ч	36 ч
	1	160 мин	3 ч
	2	27—30 с	—
Метилтетрагидрофталевый ангидрид	0	4 ч	—
	1,0	8 мин	330 мин
	1,5	4 мин	140 мин
	2,0	13—18 с	—
	3,0	—	120 мин
Комплекс BF_3 — анилин	10	Мгновенно	—
<i>м</i> -Фенилендиамин	—	48 ч	72 ч
Триэтаноламинотитанат	—	48 ч	72 ч
4,4-Диаминодифенилметан	—	48 ч	72 ч

* Стехиометрические количества.

Т а б л и ц а 1.28. Свойства отечественных отвердителей, представляющих собой ангидриды карбоновых кислот, и условия отверждения эпоксидных композиций

Отвердители	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Количество отвердителя, масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксиды	Температура, °С	
				олигомера при внесении отвердителя	отверждения
Малеиновый ангидрид (МА)	98	52—53	$(0,85 \div 1) \cdot 2,289$	55—60	120—150
Фталевый ангидрид (ФА)	148	130	3,459	135—140	120—150
Тетрагидрофталевый ангидрид (ТГФА)	152	98—101	$(0,85 \div 1) \cdot 3,549$	100—105	120—150
Метилтетрагидрофталевый ангидрид (МТГФА)	166	60—64	$(0,85 \div 1) \cdot 3,869$	60—70	120—150
Эндиловый ангидрид (ЭА)	150	163	3,59	165—170	180
Хлорэндиловый ангидрид (ХЭТ)	371	238	3,549	240—245	180
Пиромеллитовый диангидрид (ПДА)*	224	286	5,279	290—295	180—200

* ПДА применяют в виде эвтектической смеси с ФА или МА.

нового ангидрида (рис. 1.13, 1.14) или 40% фталевого (рис. 1.15). Термостабильность композиции на основе эпоксидного олигомера с молекулярной массой 480—540 — существенно зависит от содержания фталевого ангидрида (рис. 1.16). Значительно повышает термостабильность композиции эндиловый ангидрид. Рекоменду-

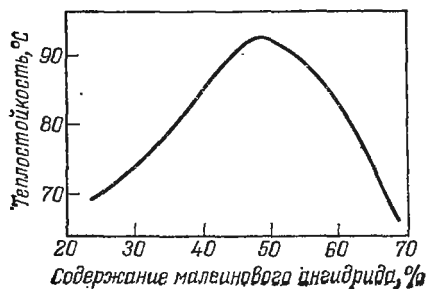


Рис. 1.13. Зависимость теплостойкости эпоксидной композиции от содержания малеинового ангидрида.

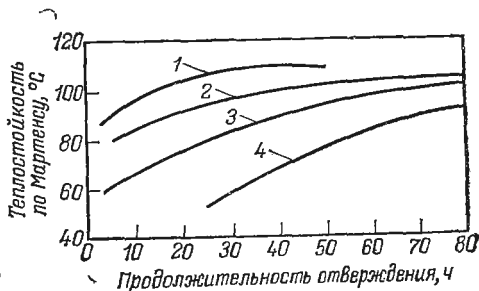


Рис. 1.14. Зависимость теплостойкости по Мартенсу эпоксидной композиции, отверждаемой малеиновым ангидридом, от продолжительности и температуры отверждения:

1 — 100 °С + 5 ч при 120 °С; 2 — 90 °С + 5 ч при 120 °С; 3 — 80 °С + 5 ч при 120 °С; 4 — 70 °С + 5 ч при 120 °С.

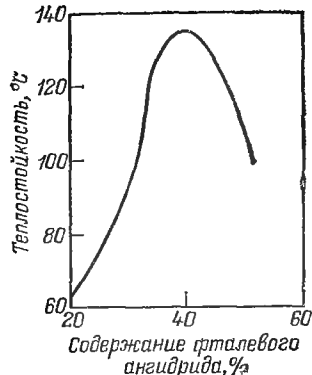


Рис. 1.15. Зависимость теплостойкости эпоксидной композиции от содержания фталевого ангидрида.

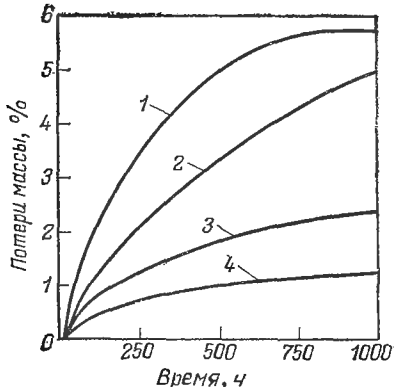


Рис. 1.16. Термостабильность при 180 °С эпоксидной композиции на основе олигомера с мол. массой 480—540, отвержденной малеиновым (1), фталевым (2), метилтетрагидрофталевым (3) и эндиковым (4) ангидридами.

мые режимы отверждения эпоксидных композиций некоторыми ангидридами дикарбоновых кислот приведены ниже:

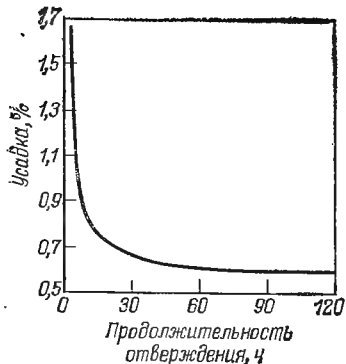
	Режим отверждения*	
	температура, °С	продолжительность, ч
Малеиновый ангидрид	80—100	2
	120	2
	140—150	10—14
Тетрагидрофталевый ангидрид	1) 120	3
	140	15
	2) 120	2
	130	2
	160	6
Метилтетрагидрофталевый ангидрид	1) 80	2
	120	3
	140—150	15
	2) 80	2
	120	2
	140	2
	160	6

* Предусматривается ступенчатое повышение температуры.

Дополнительная термическая обработка отвержденных композиций при 180 °С в течение 1—2 ч повышает их теплостойкость.

В качестве критерия для установления продолжительности отверждения можно использовать показатели термомеханических свойств, теплостойкости по Мартенсу и механической прочности. Полнота отверждения может быть установлена методом экстраги-

Рис. 1.17. Зависимость усадки композиции, состоящей из 100 масс. ч. олигомера ЭД-20 и 35 масс. ч. малеинового ангидрида от продолжительности отверждения.



сидного олигомера молекулярной массой 480—540 (отвердитель — малеиновый ангидрид) показано, что при отверждении в течение 24—120 ч при 70 °С с последующей выдержкой при 120 °С, в течение 5 ч усадка не превышает 1,7% (рис. 1.17), а усадка той же композиции, отверждаемой при 120 °С, уже через 5 ч превышает 1,6%.

Помимо рассмотренных выше ангидридных отвердителей отечественной промышленностью производятся полиангидриды себакиновой кислоты (УП-607), адипиновой кислоты (УП-608) и другие отвердители этого типа [9].

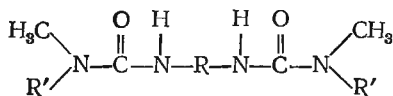
Ускорителями отверждения могут быть фосфор- и оловоорганические соединения [73]. Эффективны также в качестве ускорителей имидазолы (в частности, при отверждении эпоксидов диаминодифенилсульфоном) [74] и бензилдиметиламин [75]. Процесс отверждения может быть ускорен с 6 ч до 24 мин (при 140 °С) при использовании таких ускорителей как N,N-диметил-N-(4-эпоксифенил)карбамид, N,N-диаллил- и N,N-диэтилмеламины [76]. Некоторые хелатные комплексы также рекомендованы в качестве катализаторов процесса [77].

Прочие отвердители. Кроме рассмотренных выше соединений для отверждения эпоксидных олигомеров предложено использовать 1,1-метиленбис(3-γ-аминопропил-5-изопропилгидантоин) и 1,1-метиленбис(3-γ-аминопропил-5,5-диметилгидантоин). Отверждение происходит при 40 °С в течение 24 ч и в случае необходимости с последующим нагреванием при 100 °С в течение 6 ч [68]. Используются также ди(N-γ-аминопропил)гидантоин, 1,3-ди-(γ-аминопропил)-5,5-диметилгидантоин [69].

Эффективными отвердителями могут быть ароматические соединения, содержащие не менее 3 подвижных атомов водорода при атоме азота: фенилендиамин, бис-*n*-аминофенилметан, бис-*n*-аминофениловый эфир, бис(*n*-аминофенил)кетон и бис(*n*-аминофенил)сульфон, а также анилиноформальдегидные олигомеры.

Очень интересны отвердители, позволяющие производить отверждение эпоксидных олигомеров при 86—107 °С, представляющие

щие собой вещества общей формулы



где R — двухвалентный ароматический радикал, а R' — метильная или оксиэтильная группа.

Клеевая композиция помимо этого отвердителя может содержать дициандиамид, сукцинимид или цианацетамид [70].

С целью создания нетоксичных клеев с повышенной жизнеспособностью используется метод микрокапсулирования — временного изолирования компонентов в оболочки из инертного материала с последующим взаимодействием всех составных частей композиции в процессе формирования клеевого соединения под воздействием давления, температуры и других факторов [78]. Микрокапсулированию подвергают, в частности, некоторые ангидриды и амины (полиэтиленполиамин, триэтаноламин, диэтиланилин, метилендианилин и др.). Микрокапсулированные эпоксидные клеи используются для склеивания металлов и неметаллических материалов [79]. Описана композиция на основе твердого эпоксидного олигомера, капсулированного ангидрида и третичного амина, отверждающаяся при 93 °C в течение 30 с; жизнеспособность клея — 24—28 ч при комнатной температуре.

Стабилизаторы

С целью стабилизации свойств эпоксидных клеевых композиций в процессе термического старения предложены различные стабилизаторы. В частности, для стабилизации эпоксифенольных клеев предлагается использовать оксихинолин и триацетилацетонат алюминия, 1-оксинафтойную кислоту, *n*-пропилгаллат [80].

Введение хелатных комплексов, в частности, ацетилацетонатов металлов и особенно ацетилацетоната цинка, в эпоксиноволачные композиции, отверждаемые дициандиамидом, положительно сказывается на стабильности свойств клеев [81].

Композиции на основе эпоксиноволачного олигомера, содержащие стехиометрические количества дициандиамида, стабилизированные ацетилацетонатом цинка, характеризуются различными прочностными свойствами в зависимости от способа совмещения компонентов. Максимальные значения разрушающего напряжения клеевых соединений при сдвиге составляют 27,5; 25,5 и 22,0 МПа при содержании 0,5; 1,0 и 3,0 масс. ч. ацетилацетоната цинка соответственно для клеев, полученных совмещением компонентов в растворе (спирт+ацетон), в расплаве и смешением в шаровой мельнице. Отверждение проводили в течение 4 ч при 125 °C и давлении 0,3 МПа.

Антипирены

Антипирены вводят в эпоксидные клеевые композиции для придания им негорючести или способности к самозатуханию. Наиболее широко применяемыми для этих целей соединениями являются соединения сурьмы. Огнестойкие композиции получают при введении 2—8% соединений сурьмы [82].

Антипиреном является также пентабромфторбензол, который применяют самостоятельно или в сочетании с другими соединениями. Количество пентабромфторбензола в композиции должно быть от 1 до 6% [83].

Рекомендуются также добавки комплексов аминов с металлами, бората цинка и др. [89].

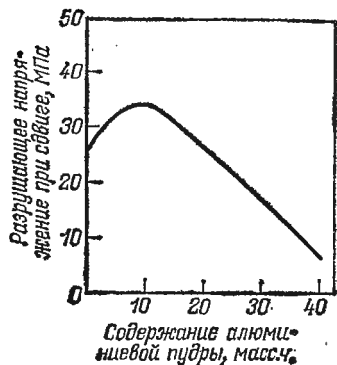
Наполнители

Наполнители могут влиять на плотность, механическую прочность, модуль упругости, термический коэффициент линейного расширения, теплостойкость, тепло- и электропроводность, дугоустойкость, огнестойкость, тиксотропные свойства и стоимость клеев. В табл. 1.29 приведены данные о назначении различных типов наполнителей.

Таблица 1.29. Наполнители для эпоксидных клеев [6, 79]

Наполнители	Плотность, г/см ³	Назначение
Алюминий (порошок, пудра)	2,7	Повышение прочности и теплопроводности, уменьшение усадки и термического коэффициента расширения
Оксид алюминия	4,0	Повышение диэлектрических показателей
Асбест	3,0	Повышение прочности и теплостойкости
Оксид сурьмы (III)	5,7	Придание негорючести
Стекловолоконное волокно	2,6	Повышение прочности
Углекислый кальций	2,7	Уменьшение усадки и термического коэффициента расширения, снижение стоимости
Графит	2,2	Повышение электропроводности, в виде волокна — повышение модуля упругости
Железо	7,0	Придание теплостойкости, теплопроводности
Оксид железа (III)	2,9	Повышение теплостойкости, придание цвета
Свинец	11,3	Придание радиационной стойкости
Слюда	2,8	Придание дугоустойкости и улучшение диэлектрических свойств
Песок	2,2	Снижение стоимости
Сажа	1,8	Упрочнение, придание черного цвета
Серебро	10,5	Придание электропроводности
Диоксид титана	4,0	Придание белого цвета
Цинк	7,1	Повышение коррозионной стойкости
Диоксид кремния	2,2	Придание тиксотропных свойств, повышение прочности

Рис. 1.18. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава от количества алюминиевой пудры (в масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера), введенной в состав эпоксидной композиции, отвержденной малеиновым ангидридом.



На прочностные свойства большое влияние оказывает алюминиевая пудра, молотый фарфор, эбонитовая пыль, оксид алюминия (табл. 1.30). Количество наполнителя, например алюминиевой пудры, в системе сказывается на прочности композиции, отвержденной малеиновым ангидридом (рис. 1.18). На теплостойкость эпоксидных клеевых соединений большое влияние оказывает оксид свинца (табл. 1.31).

Стеклянные микросферы предложено использовать для снижения плотности композиций [6]. В качестве тиксотропных добавок рекомендуются тонко измельченные порошки оксида алюминия (белая сажа в количестве 6—10 масс. ч. на 100 масс. ч. олигоме-

Таблица 1.30. Влияние наполнителей на прочность клеевых соединений алюминиевого сплава на эпоксидном клее

Наполнители	Содержание наполнителя, масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Увеличение прочности, %
—	0	150	—
Кварцевая мука	40	220	45
Молотый фарфор	40	250	65
Молотое стекло	50	180	20
Эбонитовая пыль	20	240	60
Алюминиевая пудра	10	230	50
Оксид алюминия	30	230	50
Цинковая пыль	40	186	20

Таблица 1.31. Влияние наполнителей на теплостойкость клеевых соединений алюминиевого сплава на эпоксидном клее

Наполнители	Содержание наполнителя, масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
		при 20 °С	при 82 °С
—	—	190	92
Оксид никеля	90,0	143	188
	166,7	144	172
Оксид свинца	150,0	190	194
	233,3	156	265
Оксид железа (III)	66,7	203	194
	83,3	185	204

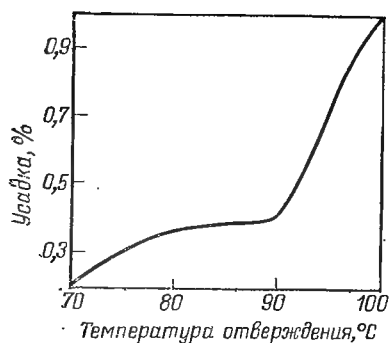


Рис. 1.19. Зависимость усадки эпоксидной композиции, отвержденной малеиновым ангидридом, от температуры отверждения.

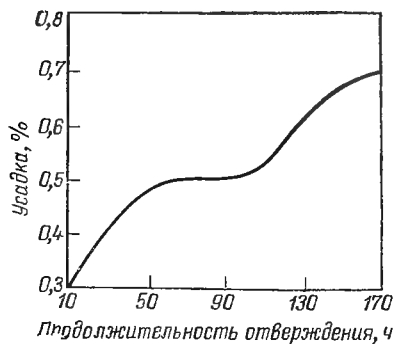


Рис. 1.20. Зависимость усадки эпоксидной композиции, отвержденной малеиновым ангидридом, от продолжительности отверждения при 90 °C.

ра), а также комплексные соединения цинка или кальция, не приводящие к увеличению вязкости и сохраняющие стабильность клеев при хранении.

Аэросил рекомендуется вводить в композиции в количестве до 5% (масс.).

Армированные пленочные клеи в качестве подложки, которая играет роль наполнителя, содержат ткани или сетки из синтетических (полиамидных) или стеклянных нитей [6]. Электропроводящие свойства придаются клеям введением порошков металлов (серебро и др.), а также сажи.

Введение порошкообразных наполнителей существенно влияет на усадку и внутренние напряжения. Усадка композиций зависит от температуры отверждения; с повышением температуры усадка возрастает. После нагревания олигомера с молекулярной массой 350—400, отверждаемого 35% малеинового ангидрида в течение 24 ч, усадка наблюдается при 100 °C (рис. 1.19). Усадка возрастает и при увеличении продолжительности отверждения (рис. 1.20).

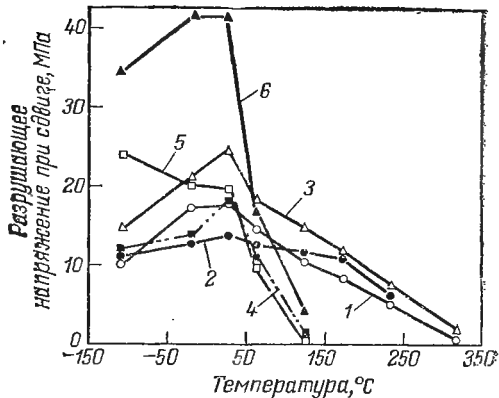
Клеи

Клеи на основе эпоксидных олигомеров имеют ряд характерных особенностей, обусловленных не только химической природой и соотношением компонентов, но и условиями формирования клеевых соединений и, в первую очередь, процессами отверждения. Отверждающиеся без нагревания или при умеренных температурах композиции и клеи, требующие для отверждения повышенных температур, принципиально отличны друг от друга по своим свойствам и назначению.

Ниже мы сначала рассмотрим клеи холодного отверждения, получившие очень широкое распространение для склеивания всех

Рис. 1.21. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений стали на модифицированных эпоксидных клеях от температуры:

1 — отверждение ангидридами двухосновных кислот; 2 — отверждение алифатическими полиаминами; 3 — отверждение и модификация фенолоформальдегидным олигомером; 4 — отверждение низкомолекулярными полиамидами; 5 — модификация и отверждение полисульфидами; 6 — модификация высокомолекулярными полиамидами.



металлов и многих неметаллических материалов в ряде силовых конструкций. Прочность (разрушающее напряжение при сдвиге) при 20°C клеевых соединений на большинстве отечественных и зарубежных клеев холодного отверждения не превышает 20 МПа. Максимальная рабочая температура клеев холодного отверждения (за исключением композиций, модифицированных элементоорганическими и карборансодержащими соединениями) составляет 80°C. По сравнению с клеями, отверждающимися при нагревании, эти клеи в большинстве случаев менее стойки к воздействию атмосферных факторов и химических реагентов.

Свойства эпоксидных клеевых композиций могут варьироваться в очень широких пределах не только в зависимости от природы олигомера и отвердителя, но и от типа модифицирующей добавки. Наиболее высокую прочность в интервале температур от -120 до 60°C имеют клеевые соединения на эпоксиполиамидных клеях (рис. 1.21). Хорошую прочность при высоких температурах обеспечивают композиции, содержащие в качестве модификаторов элементоорганические соединения. Высокой теплостойкостью (рис. 1.21) [79] обладают клеи, модифицированные фенольными олигомерами. Наиболее устойчивы к действию низких температур эпоксиполиамидные и эпоксиполисульфидные системы.

Клеевые соединения на клеях, отверждающихся при нагревании, характеризуются высокой прочностью (до 50 МПа при 20°C), рабочей температурой, достигающей 315°C, стойкостью к влажному и тепловому старению. Этим клеям принадлежит основная роль при создании высоконагруженных силовых конструкций, обладающих надежностью и длительным сроком службы в различных климатических условиях. Особое значение имеют пленочные клеи и вспенивающиеся композиции, а также токопроводящие клеи и клеи для клеесварных и клеезаклепочных соединений.

При рассмотрении эпоксидных клеев мы остановимся на наиболее широко используемых композициях преимущественно отечественного производства. Сведения о прочих клеях можно найти в работах [1, 6, 9, 16, 18].

Таблица 1.32. Состав, основные свойства и назначение отечественных эпоксидных клеев, отверждаемых без нагревания алифатическими аминами и низкомолекулярными полиамидами

Марки	Состав					Максимальная рабочая температура, °С	Разрушающее напряжение клеевых соединений дуралюмина при 20 °С, МПа		Назначение
	олигомер (100 масс. ч.)	отвердитель	количество, масс. ч.	модифицирующая добавка	количество, масс. ч.		при сдвиге	при равномерном отрыве	
Л-4, Д-6, Д-9	Э-40 ЭД-16 ЭД-16	ПЭПА, ГМДА, сложные амины на основе кубовых остатков ГМДА	8—12	ДБФ	10—15	60—80	6,0—9,0	13,0—25,0	Склеивание черных и цветных металлов, керамики, пластмасс, пенопластов и других неметаллических материалов
ЭПЦ-1	ЭД-20	Сложные амины ПЭПА	20 15	МГФ-9	20	65	12,0	—	Склеивание асбестоцемента и металлов в строительных и других конструкциях
К-153	ЭД-20	ПЭПА ГМДА Сложные амины	12 12 18	МГФ-9, тиокол и наполнитель—цемент	—	60—80	20,5	13,6—25,8	Склеивание металлов, стеклопластиков и других неметаллических материалов
Д-10	ЭД-16	Низкомолекулярный полиамид Л-19	60—100	ДБФ	10—15	70—100	240,0	34,0	Склеивание черных и цветных металлов, ферритов, керамики, стекла, кожи, дерева, пластмасс и других материалов

ВК-9	ЭД-20	Низкомолекулярный полиамид ПО-300	—	Клей содержит ускоритель и наполнитель	—	125	15,0—23,0	20,0	Склеивание металлов, стеклопластиков, керамики, дерева и других материалов
К-300-61	Декалит-6	Низкомолекулярный полиамид	—	Клей, содержит наполнитель	—	300	12,5—15,0	—	Склеивание стали, титановых, алюминиевых и магнетитовых сплавов, асбесто- и стеклотекстолитов
К-400	Т-111	Низкомолекулярный полиамид Л-20	40	Нитрид бора или Si_3N_4	60	Длительно 200, временно 400	20,0—32,0	—	Склеивание металлов и неметаллических материалов
СКДА	Эпоксикремнийорганический олигомер			Клей содержит наполнитель	—	400	6,5—13,0	—	Склеивание стали, титана, меди, латуни и других металлов

Клеи холодного отверждения в большинстве случаев отверждаются алифатическими аминами и низкомолекулярными полиамидами, а также комплексами BF_3 — амин [1, 6, 9, 18, 66, 84]. Алифатические амины вводят в количестве 8—16 масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера или 90—130% от стехиометрического количества. Прочностные характеристики клеевых соединений в этом случае максимальны. Количество низкомолекулярного полиамида обычно достигает 150% от стехиометрического.

Перед отверждением клея эпоксидный олигомер подвергают вакуумированию при 25—30 °С для удаления пузырьков воздуха, после чего тщательно перемешивают с отвердителем. При использовании гексаметилендиамина перемешивание обычно производят при 50—60 °С, используя расплавленный отвердитель, или тщательно растирают отвердитель с олигомером в течение 10—12 мин; можно также использовать спиртовой раствор отвердителя. Перемешивание полиэтиленполиаминов с олигомером обычно занимает 5—7 мин. Жизнеспособность клеевых композиций после введения алифатического амина обычно составляет 2—8 ч.

В табл. 1.32 и 1.33 представлены данные, характеризующие состав, основные свойства и назначение эпоксидных клеев холодного отверждения и режимы их отверждения, а на рис. 1.22—1.25 — некоторые свойства клеевых соединений на этих клеях. Все приведенные в этом разделе данные относятся к наиболее широко применяемым отечественным эпоксидным клеям, отверждаемым без нагревания аминами и низкомолекулярными полиамидами: К-153 (эпоксидный олигомер, модифицированный полисульфидом и оли-

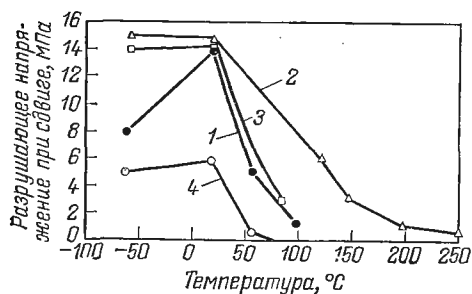


Рис. 1.22. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на клеях холодного отверждения, от температуры:

1 — К-153; 2 — ВК-9; 3 — КЛН-1; 4 — Л-4.

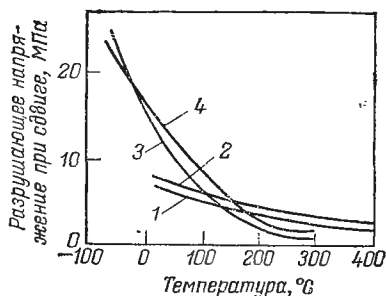


Рис. 1.23. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений на клеях СКДА и К-300-61 от температуры:

1 — клей СКДА, соединения дуралюмина; 2 — клей СКДА, соединения титановых сплавов; 3 — клей К-300-61, соединения дуралюмина; 4 — клей К-300-61, соединения титанового сплава.

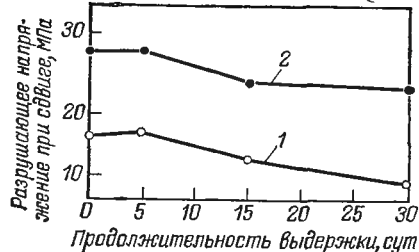
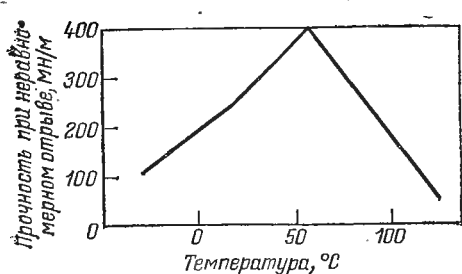


Рис. 1.24. Зависимость прочности при неравномерном отрыве клеевых соединений дуралюмина на клеи ВК-9 от температуры.

Рис. 1.25. Изменение прочности при сдвиге клеевых соединений на клеи КЛН-1 после выдержки в воде:

1 — отверждение при 20 °C; 2 — отверждение при 100 °C.

тоэфиракрилатом), ВК-9 (олигомер, отвержденный низкомолекулярным полиамидом), КЛН-1 (эпоксиполисульфидная композиция), Л-4 (эпоксидный олигомер, пластифицированный дибутилфталатом), СКДА (эпоксикремнийорганический олигомер) и К-300-61 (эпоксикремнийорганический олигомер, отвержденный низкомолекулярным полиамидом).

Т а б л и ц а 1.33. Режимы отверждения эпоксидных клеев алифатическими аминами и низкомолекулярными полиамидами

Марки	Давление, МПа	Температура склеивания, °C	Продолжительность выдержки под давлением, ч	Число слоев	Расход клея на 1 слой, г/м²	Жизнеспособность, ч
Л-4, Д-6, Д-9	0,01—0,03	25±10	Не менее 24	1	200—250	45—90 мин
ЭПП-1	0,01—0,5	20	24	1	200—300	Не менее 2
К-153	0,05—0,5	18—20 и 80	8 6—8	—	200—250	1
КЛН-1	0,05—0,2	18—25	24	1	200—250	1—2
ПЭД	0,2—0,3	20	24—36	1—2	150—200	1,5—2
ПФЭД	0,2—0,3	20	24—48	1—2	150—200	1—2
Д-10	0,03—0,3	25±10 70±5	Не менее 48 6	—	—	—
ВК-9	0,01—0,1	20	18—24	1—2	160 (250—300)*	2,5
К-300-61	0,05	20	30—40	1—2	250—300	2
К-400	0,08—0,1	20 80	48 4	—	—	4
СКДА	0,1—0,3	50 100	10 4	1—2	—	—

* При склеивании неметаллических материалов.

Влияние температуры и продолжительности отверждения

Эпоксидные композиции, отверждающиеся при комнатной температуре, обеспечивают удовлетворительные показатели прочности, которые могут быть увеличены при повышении температуры отверждения, как это показано для клея К-153 в табл. 1.34.

Клеевые соединения на клее ВК-9 характеризуются относительно быстрым нарастанием прочности в процессе отверждения. При выдержке при комнатной температуре уже через 5—7 ч разрушающее напряжение при сдвиге достигает 1,0—1,2 МПа, а по истечении 18—24 ч — 15—16 МПа.

Прочность при сдвиге клеевых соединений на эпоксиполисульфидном клее КЛН-1 достигает 16—17 МПа после отверждения при 20 °С в течение 7—10 сут. Если отверждение проводить при 100 °С, то разрушающее напряжение при сдвиге клеевого соединения повышается до 28—29 МПа. Для клеевых соединений на клее Л-4 характерно значительное увеличение прочности при сдвиге и в особенности при равномерном отрыве (при 20 °С) с повышением температуры отверждения до 100 °С. Теплостойкость соединений при этом возрастает в 7—10 раз. Повышение температуры отверждения клеев СКДА и К-300-61 до 80—100 °С также приводит к возрастанию прочностных характеристик клеевых соединений.

Зависимость прочности клеевых соединений от температуры испытания

Рассматривая данные, характеризующие поведение эпоксидных клеев (не содержащих элементоорганических компонентов) при различных температурах, можно отметить, что наиболее высокими прочностными показателями при сдвигающих нагрузках в интервале температур от —60 до +125 °С обладают клеевые соединения на клее ВК-9 (см. рис. 1.22). Клеи, содержащие в своем составе элементоорганические соединения, характеризуются более высокой теплостойкостью (до 300—400 °С), хотя абсолютные значения прочности соединений на этих клеях при указанных температурах относительно невелики (см. рис. 1.23).

Таблица 1.34. Влияние температуры и продолжительности отверждения на прочность клеевых соединений на клее К-153

Показатели	Отверждение при 20 °С в течение 72 ч			Отверждение при 100 °С в течение 4 ч		
	20 °С	60 °С	100 °С	20 °С	60 °С	100 °С
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	14,0	5,0	1,5	20,5	17,6	4,0
Разрушающее напряжение при неравномерном отрыве, кН/м	12	14	5	25	23	10

Таблица 1.35. Зависимость прочности клеевых соединений дуралюмина на эпоксидных клеях, отверждаемых полиамидами и низкомолекулярными полиамидами, от температуры испытания

Марки	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа				
	-60 °С	20 °С	60 °С	100 °С	125 °С
К-153	10,8	13,6	12,5	—	—
ВК-9	34,0	20,4	—	—	4,3
КЛН-1*	—	40,5	20,0	5,0	—
Л-4	40,5	14,7	1,2	—	—

* Отверждение при 100 °С в течение 4 ч.

Наиболее высокой прочностью при равномерном отрыве (табл. 1.35) характеризуются клеевые соединения на клеях ВК-9 и КЛН-1 (клей КЛН-1 отверждали при 100 °С, что способствовало повышению прочности соединений). Абсолютные же значения прочности при равномерном отрыве относительно (по сравнению с клеями, отверждающимися при нагревании) невелики. Обращает на себя внимание высокая морозостойкость пластифицированного дибутилфталатом эпоксидного олигомера (клей Л-4).

Данные о длительной и усталостной прочности клеевых соединений приведены в табл. 1.36.

Прочность при неравномерном отрыве в интервале температур от -60 до +60 °С для клеев на основе модифицированных полисульфидами и олигоэфиракрилатом дифенилолпропановых олигомеров, отверждаемых аминами (К-153) и полиамидами (ВК-9), колеблется в пределах 5—25 кН/м в зависимости от температуры (см. табл. 1.34 и рис. 1.24). Введение в состав композиций эпоксикремнийорганических олигомеров (отвердитель—полиамид) значительно снижает показатели прочности при неравномерном отрыве.

Результаты испытаний прочности клеевых соединений на эпоксидных клеях холодного отверждения при тепловом старении свидетельствуют об их удовлетворительной стабильности. Несколько возросшая прочность соединений на клее ВК-9 объясняется, по-видимому, дополнительным структурированием при 125 °С (табл. 1.37 и 1.38).

Влияние воды и атмосферных факторов

Исследование поведения клеев ВК-9 и Л-4 в условиях воздействия воды и камеры тропического климата показало, что прочность соединений на этих клеях практически не изменяется при 125 и 60 °С соответственно. Хранение образцов в течение 5 лет в складских помещениях и на открытой площадке приводит к снижению разрушающего напряжения при сдвиге, достигающему для клея ВК-9 77% (табл. 1.39).

Таблица 1.36. Длительная и усталостная прочность клеевых соединений дуралюмина на эпоксидных клеях, отверждаемых алифатическими аминами и полиамидами (при 20 °С)

Марки	Температура испытания, °С	Длительная прочность		Усталостная прочность	
		напряжение, МПа	время до разрушения, ч	напряжение, МПа	число циклов до разрушения
ВК-9	20	7,0	Более 500	3,0	10·10 ⁶
	125	0,8	Более 500	2,5	10·10 ⁶
К-153	20	10,5	500	6,0	5·10 ⁶
	60	3,0	500	4,0	10 ⁷
КЛН-1	20	8,0	Более 500	5,0	10 ⁶
	80	0,8	Более 500	—	—
Л-4	20	—	—	1,5	3·10 ⁶
	60	0,2	300	—	—

Таблица 1.37. Тепловое старение клеевых соединений дуралюмина на эпоксидных клеях, отверждаемых алифатическими аминами и полиамидами

Марки	Условия старения		Разрушающие напряжения при сдвиге, МПа							
			в исходном состоянии				после старения			
	температура, °С	продолжительность, ч	—60 °С	20 °С	60 °С	150 °С	—60 °С	20 °С	60 °С	150 °С
ВК-9	125	10 000	—	14,0	—	4,5 (при 125 °С)	—	20,8	—	4,9 (при 125 °С)
К-153	100	500	9,1—11,7	9,7—11,9	9,0—10,4	—	9,5—11,6	10,5—13,3	8,9—10,8	—
		100	—	16,6	—	—	—	33,4	—	—
КЛН-1	150	300	—	—	—	—	—	32,3	—	—
		1 000	—	—	—	—	—	21,2	—	—
Л-4	60	500	5,0	6,0	0,8	—	—	16,3	7,0	—
К-300-61	200	200	—	21—36	—	1,2—1,8 (при 300 °С)	—	12	—	—

Т а б л и ц а 1.38. Тепловое старение клеевых соединений стали 30ХГСА на клее СКДА

Условия старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
температура, °С	продолжительность, м	20 °С	300 °С	400 °С
Контрольные образцы		5,7	2,5	2,0
250	1000	2,5	—	—
300	2000	2,6	2,8	—
325	100	2,0	2,1 (при 325 °С)	—
350	50	1,5	2,8 (при 350 °С)	—
420	25	3,2	—	2,0

Т а б л и ц а 1.39. Изменение прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на клеях ВК-9 и Л-4 после выдержки в воде, в камере тропического климата и в атмосферных условиях

Марки	Темпера- тура испытания, °С	Уменьшение прочности после выдержки, %			Уменьшение прочности при хранении в течение 5 лет, %	
		в воде в течение 30 сут	в камере тропического климата		в складских условиях	на открытой площадке
			30 сут	90 сут		
ВК-9	20	24	7	—	40	50
	125	0	0	—	77	77
Л-4	20	40	35	50	27	57
	60	0	0	0	15	47

Прочность при сдвиге клеевых соединений на клее К-153 после выдержки в воде в течение 30 сут уменьшается на 10% (температура испытаний 20 и 60 °С). Относительно высокой стойкостью к действию воды характеризуются соединения на клее КЛН-1 — прочность при сдвиге за 30 сут пребывания в воде снижается на 16—30%. Отверждение при повышенной температуре позволяет значительно увеличить водостойкость (см. рис. 1.25).

Диэлектрические свойства

Эпоксидные клеи холодного отверждения характеризуются относительно высокими показателями диэлектрических свойств:

	ВК-9	К-153
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,05	0,03
Диэлектрическая проницаемость	4,3—7,1	4,0
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, Ом	$5,1 \cdot 10^{13}$	$3,6 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{14}$
объемное, Ом·см	$5,6 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{14}$
Электрическая прочность, кВ/мм	22	20—24,9

Таблица 1.40. Влияние температуры на диэлектрические свойства клея К-153

Температура испытания, °С	Удельное электрическое сопротивление		Электрическая прочность, кВ/мм
	поверхностное, Ом	объемное, Ом·см	
20	$3,0 \cdot 10^{14}$	$3,6 \cdot 10^{13}$	24,9
60	$3,9 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	17,6
100	$3 \cdot 10^9$	—	13,6
150	$1,9 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^8$	1,49

При повышении температуры диэлектрические показатели композиции снижаются (табл. 1.40).

Химическая и радиационная стойкость

Клеевые соединения в конструкциях могут работать в различных жидких агрессивных средах — топливах, маслах, органических растворителях, антифризах, растворах солей, окислителях, щелочах, кислотах и др. Свойства соединений на эпоксидных клеях, отверждающихся при комнатной температуре, сравнительно мало изменяются под действием минеральных масел, бензина, керосина, антифризов, растворов солей. К действию разбавленных кислот клеевые соединения несколько более устойчивы, чем к действию щелочей. В среде органических растворителей (ацетон, метанол) клеи разрушаются. По химической стойкости они значительно уступают клеям горячего отверждения.

При оценке изменения прочности клеевых соединений металлов в результате воздействия на них различных химических сред следует учитывать, что снижению прочностных показателей могут способствовать коррозионные процессы, протекающие на поверхности металла.

Под действием УФ-излучения может происходить как деструкция, так и структурирование эпоксидных полимеров. Деструкция эпоксидных полимеров происходит при дозах 150 Мрад и приводит к ухудшению их прочностных характеристик. Структурирование имеет место при меньших дозах.

Склеиваемые материалы

Эпоксидные композиции холодного отверждения можно считать практически универсальными клеями для металлов и конструкционных неметаллических материалов. Наиболее широко их используют в конструкциях из алюминиевых и титановых сплавов, стали, стеклотекстолитов, различных пластмасс, вулканизированных резин, керамики и многих других материалов. О прочности при сдвиге клеевых соединений при комнатной и максимальной рабочей температурах можно судить по данным табл. 1.41. Прочность при рав-

Таблица 1.41. Прочность при сдвиге клеевых соединений металлов и конструкционных неметаллических материалов на эпоксидных клеях, отверждаемых алифатическими аминами и полиамидами

Склеиваемые материалы	ВК-9		К-153		К-300-61		СКДА	
	разрушающее напряжение при сдвиге, МПа							
	20 °С	150 °С	20 °С	60 °С	20 °С	300 °С	20 °С	400 °С
Дуралюмин	15,0	3,0	14,0	5,0	12,5	1,5	6,5	2,0
Сталь 3	22,9*	3,2*	—	—	—	—	13,0	2,1
Титановый сплав	18,0	5,0	—	—	15,0	1,6	7,5	2,5
Стеклотекстолит	7,9**	1,8**	10,5— 12,8***	6,7— 8,4***	—	—	—	—
Медь, латунь	—	—	—	—	—	—	7,0— 7,5	1,6— 2,3
Керамика	12,7**	4,0**	—	—	—	—	—	—

* Сталь 30ХГСА.

** Разрушение по материалу.

*** Соединения стеклотекстолита с дуралюмином.

номерном отрыве клеевых соединений различных материалов на клеях, отверждающихся без нагревания, показана на примере клея К-153 (табл. 1.42).

При пониженных температурах прочность при равномерном отрыве клеевых соединений дуралюмина на клее ВК-9 составляет 34,0 МПа (при 20 °С — 20,4, а при 125 °С — 4,3 МПа). Следует отметить, что прочность клеевых соединений при равномерном отрыве на эпоксидных клеях холодного отверждения значительно ниже прочности соединений на клеях, отверждаемых при повышенной температуре. При склеивании металлов отверждаемыми дициандиамидом или полиангидридами композициями прочность при равномерном отрыве может достигать 100 МПа при 20 °С.

Кроме рассмотренных выше клеев холодного отверждения известны многочисленные отечественные композиции, основой которых являются главным образом дифенилолпропановые немодифи-

Таблица 1.42. Прочность при равномерном отрыве клеевых соединений различных материалов на клее К-153

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение, МПа		
	—60 °С	20 °С	60 °С
Дуралюмин	10,8	13,6	12,5
Магнийевый сплав МА-8	8,2	10,7	10,6
Латунь	13,6	17,4	13,4
Сталь 30ХГСА	—	25,8	17,0
Дуралюмин+стеклотекстолит	9,6—11,4	9,1—11,3	10,1—11,7
Сталь 30ХГСА (с подслоем клея БФ-2)+стеклотекстолит	9,5—11,7	10,0—10,9	9,8—11,5

цированные и модифицированные эпоксидные олигомеры с молекулярной массой 350—450, отверждаемые алифатическими аминами, низкомолекулярными полиамидами и другими отвердителями. Так, к клеям с теплостойкостью до 60—80 °С относятся композиции Д-6, Д-9, К-115, К-201, К-168, К-293, ЭПЦ-2, К-54/6, К-147, К-134, ПЭД, ПЭД-Б, ПФЭД, БОВ (отвердители — различные алифатические полиамины), Д-10, КС-6 [1, 9, 18, 66] (отвердители — низкомолекулярные полиамиды).

Разработан пастообразный клей холодного отверждения марки УП-5-140-1 для соединения больших поверхностей металлов и пластмасс, в том числе расположенных вертикально [9]. Для склеивания под водой разработан эпоксидный клей марки УП-5-177, отверждающийся при 15—30 °С в течение 48 ч [9]. Описаны теплостойкие композиции К-400 и ВТ-200 [16].

За рубежом эпоксидные клеевые композиции холодного отверждения выпускаются многими фирмами, из которых главными являются «Ciba-Geigy» (марки Аральдит, Ciba ECN и EPN), «Shell Chemical Co.» (марка Epon), «Union Carbide» (марки Bakelite ERL, ERR), «Dow Chemical Co.» (марки DER, DEN, DSR) и «Reinhold Chemicals» (марка Epotuf).

В табл. 1.43 в качестве примера приведены составы некоторых зарубежных клеев, отверждающихся при комнатной температуре алифатическими полиаминами и низкомолекулярными полиамидами [85].

Композиции I—IV являются двухкомпонентными, имеют ограниченную жизнеспособность и рекомендуются в качестве универсальных клеев. Прочность при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клее рецептуры IV при —55 °С составляет 13,4, а при 150 °С — 13,0 МПа.

Таблица 1.43. Составы некоторых зарубежных эпоксидных клеев холодного отверждения

Компоненты	Количество, масс. ч.			
	I [6]	II [6]	III [6]	IV [85]
Эпоксидный дифенилолпропановый олигомер с мол. массой около 300 (например, DER 332)	100	100	100	40
Эпоксинолаки (например, DEN 438)	—	—	—	40
Триэтилентетрамин	—	—	—	12
Низкомолекулярный полиамид (версамид 115)	70	35	—	—
Трис(диметиламинометил) фенол (ДМР-30)	—	5	—	—
Аминоамидный отвердитель (ланкаст А)	—	—	70	—
Асбест	—	—	—	20
Наполнитель (алюминиевая пудра, тальк, песок и др.)	До 100	До 100	До 100	—

Об основных свойствах зарубежных эпоксидных клеев холодного отверждения можно судить по данным, приведенным в таблице 1.44 и относящимся к клеям швейцарской фирмы «Ciba-Geigy». Представляет интерес клей AV-138, позволяющий производить склеивание при 5 °С в течение 4 сут с образованием теплостойких (до 140 °С) клеевых соединений с хорошей прочностью (до 23,0 МПа при 20 °С).

Клеи, отверждающиеся при нагревании

Наиболее широко для изготовления клеевых конструкций из металлов и неметаллических материалов, в которых клеевые соединения несут основные силовые нагрузки, в промышленности используются композиции на основе различных эпоксидных олигомеров, отверждающиеся только при повышенных температурах в присутствии таких отвердителей, как ангидриды дикарбоновых кислот, дициандиамид, ароматические полиамины, имидазолы, элементоорганические соединения, фенолоформальдегидные смолы и др. Весьма эффективно использование так называемых латентных (скрытых) отвердителей, смеси которых с эпоксидными олигомерами и модификаторами представляют собой готовые композиции, способные длительное время храниться при комнатной или пониженной температурах и быстро отверждаются при повышении температуры. Кроме дициандиамида к этой группе отвердителей относятся меламина, изофталилгидразид и др. [16]. Отверждающими агентами, являющимися катализаторами процесса образования пространственных полимеров, являются щелочи, алюминиевые, цинковые, свинцовые, титановые соли органических кислот [86], алкоголяты алюминия [87], эфиры ортотитановой кислоты [88] и др. [64, 89].

Отверждаемые при нагревании эпоксидные клеи целесообразно разделить на две группы: 1) двухкомпонентные клеи, представляющие собой системы олигомер — отвердитель (полиангидриды, ароматические полиамины, элементоорганические соединения и др.); 2) однокомпонентные клеи в виде порошков, прутков, растворов и пленок (содержат дициандиамид и другие латентные отвердители). Кроме того, к отверждающимся при нагревании эпоксидным клеям относятся пленочные, клеи для клеесварных и клееклепанных соединений, вспенивающиеся клеи и токопроводящие составы. Следует отметить, что так как в отдельных случаях составы композиций не опубликованы, распределение клеев по группам является в известной степени условным.

Двухкомпонентные клеи, отверждаемые ангидридами кислот

Составы, условия отверждения и характеристика свойств наиболее типичных эпоксидных двухкомпонентных клеев, отверждаемых ангидридами, приведены в табл. 1.45 и 1.46, а на рис. 1.26 —

Таблица 1.44. Свойства клеев холодного

Марки	Отвердитель		Жизнеспособность при 20 °С	Режим склеивания*		Максимальная рабочая температура, °С
	марка	количество, масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера		температура, °С	продолжительность	
Аральдит АУ-101	НУ-951	5—6	60 мин	20	24 ч	70
	НУ-930	6—7	45 мин	100 20 100	30 мин 24 ч 30 мин	— 70 —
Аральдит АУ-103	НУ-951	8—9	3 ч	20 100 200	36 ч 1 ч 5 мин	70
Аральдит АВ-121**	НУ-951	4—4,5	90 мин	20 100	24 ч 30 мин	100
Аральдит АВ-123В	НУ-953В или 953N	100	1,5—2,5 ч	20 100 180	24 ч 1 ч 10 мин	100
Аральдит АУ-106	НУ-953	80	—	20 100 150	7 ч 45 мин 5 мин	60
Аральдит АУ-112	НУ-946	16	—	0 5 40 100	14 ч 24 ч 14 ч 5 мин	Около 100
Аральдит АВ-124	НУ-948	100		20 40 100 150	24 ч 14 ч 1 ч 20 мин	Около 70
Аральдит АВ-138	НУ-998	40	Около 30 мин	5 20 100	96 ч 8 ч 10 мин	140

* Давление контактное.

отверждения фирмы «Ciba-Geigy»

Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа					Назначение
при 20 °С	при рабочей температуре	✓ после старения		после действия воды в течение 30 сут	
		при 100 °С в течение 6 мес.	при 150 °С в течение 6 мес.		
14,0—15,0 22,0—24,0 16,0—17,0 20,0—22,0	1,0—2,0 2,0—3,0 2,0—3,0 2,0—3,0	— — — 5,0—7,0	— — — 11,0—12,0	7,0—8,0 — 5,0—6,0 —	Склеивание стали и других металлов, фарфора, пластмасс и вулканизированных резин
7,0 19,0—20,0	1,0—2,0 3,0—4,0	— —	— —	8,0—10,0 —	Склеивание стали, железа, легких сплавов, фарфора, пластмасс, вулканизированных резин
7,0—8,0 12,0—14,0	1,0—2,0 2,0—3,0	— —	— —	8,0—10,0 10,0—11,0	Склеивание металлов и пластмасс
13,0 22,5 26,0	1,5 3,0 4,2	17,0 24,0 19,0	9,5 14,5 16,0	11,5 16,0 23,0	Склеивание металлов, керамики, пластмасс и вулканизированных резин
12,0	—	—	—	7,0—9,0 (после действия воды в течение 3 суток)	Склеивание металлов, керамики, каучука, пластмасс
5,5 6,7 12,9 16,5	—	—	—	50 (при 20 °С) 56 (при 90 °С)	Склеивание металлов и неметаллических материалов; высокая водостойкость соединений
16,4 19,1 19,9 17,5	—	—	—	—	Склеивание больших поверхностей металлов и неметаллических материалов
11,0—23,0	—	—	—	—	Склеивание металлов и других конструкционных материалов (высокая тропикостойкость, малая токсичность)

** Применяется в смеси с 10—20% композиции Аральдит АУ-103.

Таблица 1.45. Состав, основные свойства и назначение двухкомпонентных эпоксидных клеев, отверждающихся при нагревании ангидридами кислот

Марки	Состав клея			Максимальная рабочая температура, °С	Разрушающее напряжение клеевого соединения при 20 °С, МПа		Назначение	Примечание
	эпоксидный олигомер (100 масс. ч.)	отвердитель	количество, масс. ч.		при сдвиге	при равномерном отрыве		
ВК-32-ЭМ	ЭД-16 или Э-40	Малеиновый ангидрид	30	60—85	16,5—27,0	45,0	Склеивание цветных и черных металлов, керамики и стекла	Наполнитель — цемент (200—250 масс. ч.)
Д-2	ЭД-16	Малеиновый ангидрид	30—40	100	26,0*	76,0*		Наполнитель — цемент (200—250 масс. ч.), клей содержит ускоритель ДМА
ТКМ-75	Эпоксикремнийорганический олигомер ТК-75	Малеиновый ангидрид	30	300	2,0	—	Склеивание режущих частей при изготовлении инструмента	Клей содержит нитрид бора (30 масс. ч.) и карбид титана (65 масс. ч.)

ТКС-75	То же	Пиромеллитовый диангидрид Малеиновый ангидрид	25 15	350	1,8	—	Изготовление инструмента	Клей содержит наполнитель
ТФЭ-9	Эпоксикремнийорганический олигомер ТФЭ-9	Малеиновый ангидрид	—	300	9,0	—	Склеивание металлов, керамики, пластмасс	Наполнитель — диоксид титана
Т-111	Эпоксидный олигомер Т-111 модифицированный полиорганосилоксаном	—	—	300	20,0	—	Склеивание стали, титана, керамики, стеклотекстолита, феррита	Клей содержит наполнитель

* Образцы толщиной 4 мм с длиной заклески 8 мм.

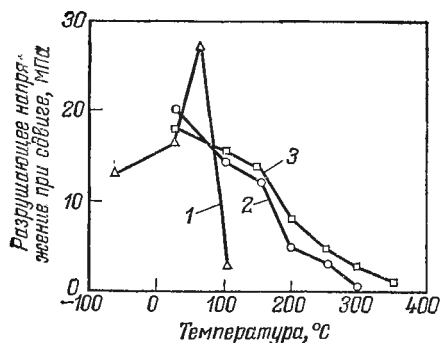


Рис. 1.26. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений стали на эпоксидных клеях, отверждаемых ангидридами поликарбоновых кислот, от температуры:

1 — ВК-32-ЭМ; 2 — ТКМ-75; 3 — ТКС-75.

данные о прочности при сдвиге клеевых соединений на клеях ВК-32-ЭМ, ТКМ-75 и ТКС-75.

Прочность при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава и стали на клеях

ВК-32-ЭМ и Д-2 характеризуется данными, приведенными в табл. 1.47.

Прочность при равномерном отрыве клеевых соединений дуралюмина на клеях, отверждаемых ангидридами кислот, достигает для клеев ВК-32-ЭМ и Д-2 при 20 °С 45—76 МПа. Прочность при неравномерном отрыве колеблется в пределах 15—20 кН/м (клей ВК-32-ЭМ при 20 °С); предел выносливости соединений на клее ВК-32-ЭМ ($5 \cdot 10^6$ циклов) при 20 °С равен 3,0 МПа.

При напряжении сдвига 9,5 МПа клеевые соединения на клее ВК-32-ЭМ не разрушаются при 60 °С в течение 180 ч, выдерживают температуру 80 °С в течение 500 ч (снижение прочности при 20 °С — 40%, при 60 °С — 22%), а также воздействие переменных (± 60 °С) температур в течение 30 циклов.

Таблица 1.46. Режимы отверждения двухкомпонентных эпоксидных клеев ангидридами кислот

Марки	Давление, МПа	Температура отверждения, °С	Продолжительность выдержки под давлением, ч	Жизнеспособность при 20 °С
ВК-32-ЭМ	0,05—0,1	150	3	6—10 сут
Д-2	0,05—0,2	120	10	5—10 сут
ТКМ-75	Контактное	200	3	Не менее 24 ч
ТКС-75	« »	200	3	4—6 ч

Таблица 1.47. Прочность при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава и стали на эпоксидных клеях, отверждаемых ангидридами кислот

Склеиваемые материалы	ВК-32-ЭМ		Д-2*	
	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	20 °С	100 °С	20 °С	85 °С
Дуралюмин	115	30	260	130
Сталь	250	60	330	165

* Образцы толщиной 4 мм с длиной нахлестки 8 мм.

Характеризовать свойства клеев этой группы после выдержки в воде, в камере тропического климата и при хранении в различных условиях можно на примере клеевых соединений дуралюмина на клее ВК-32-ЭМ:

Уменьшение прочности при сдвиге после выдержки, %	Температура испытания	
	20 °С	60 °С
в воде в течение 30 сут.	0	5
в камере тропического климата в течение 60 сут	5	0
на складе в течение 5 лет	16	17
на открытой площадке в течение 5 лет	27	0

Если сравнить приведенные данные с данными табл. 1.34, то видно, что композиции, отверждающиеся при нагревании ангидридами кислот, более устойчивы к действию воды, тропического климата и длительному хранению, чем клеи холодного отверждения.

Клеевые соединения на клеях горячего отверждения характеризуются высокой термостойкостью. Так, прочность клеевых соединений на клеях ТКМ-75 и ТКС-75 после нагревания при 250 °С в течение 100 ч снижается на 10—15 и 5—10% соответственно. Клеевые соединения на всех рассматриваемых клеях устойчивы к действию бензина, керосина и минеральных масел. Кроме описанных выше клеев к этой же группе относятся композиции Д-24, 96а и др. [66]. В литературе [61] описаны составы некоторых зарубежных композиций, содержащих в качестве отвердителей ангидриды кислот и ароматические полиамины. Так, предложена композиция, состоящая из смеси двух эпоксидных олигомеров (диановый, низкомолекулярный — 12 масс. ч. и продукт конденсации дианового олигомера с этиленгликолем — 88 масс. ч.), фталевого ангидрида (43 масс. ч.), пиромеллитового диангидрида (2,5 масс. ч.), кремнезема (55 масс. ч.), алюминиевой пудры (35 масс. ч.), асбеста (350 масс. ч.) и пиридина (0,3 масс. ч.). Композиция отверждается при 90 °С в течение 15 мин [90]. Интересна двухкомпонентная эластичная клеевая композиция, отверждаемая тридиметиламинометилфенолом. Ниже приведен ее состав (в масс. ч.):

I компонент

Диановый олигомер (мол. м. 380)	90
Диановый олигомер (мол. м. 2900; т. пл. 125—132 °С)	60
Карбамидный олигомер	20
Метилэтилкетон	95

II компонент

Тиокол (LP-3)	100
Оксид титана	100
Сажа	5
Метилэтилкетон	45
Трис (диметиламинометил) фенол	15

Клеевые пленки имеют относительное удлинение при разрыве около 38% и обладают высокими показателями ударной вязкости [91].

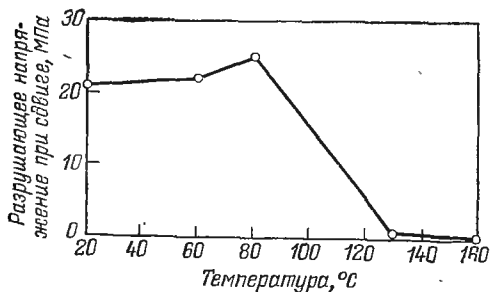
Заслуживает внимания композиция для склеивания стекла, состоящая из эпоксидного олигомера с молекулярной массой 380 (100 мас. ч.), γ -аминопропилтриэтоксисилана (2,4 масс. ч.) и отвердителя, представляющего собой продукт взаимодействия 52 масс. ч. эпоксидного олигомера с молекулярной массой 380, 46 масс. ч. диэтилентриамины и 2 масс. ч. фенола [92].

Однокомпонентные клеи, отверждаемые дициандиамидом и другими латентными отвердителями

Дициандиамид (ДЦД) представляет очень большой интерес как скрытый отвердитель, позволяющий создавать высокопрочные однокомпонентные эпоксидные клеи с длительным сроком хранения. Клеевые композиции, отверждаемые ДЦД, в большинстве случаев являются твердыми продуктами и выпускаются в виде брусков, прутков, порошка, пленок или лент. В композиции вводят различные наполнители, чаще всего алюминиевую пудру.

ДЦД плохо растворяется в эпоксидных олигомерах — для полного растворения нужна температура 205—210 °С, поэтому в большинстве случаев композиции готовят, измельчая твердый эпоксидный олигомер (с молекулярной массой 860—1100) вместе с ДЦД в шаровых мельницах или других устройствах до получения однородного порошка. Далее порошок насыпают на склеиваемые поверхности, предварительно нагретые до 100—120 °С. Если же необходим жидкий клей. ДЦД растворяют в метилцеллозольве, раствор смешивают с эпоксидными олигомерами (с молекулярной массой 480—540 или 860—1100).

К отечественным эпоксидным клеям, отверждаемым ДЦД, относятся композиции Д-22, Д-23. Эпоксид П и Пр, МАТИ К-2 (порошки и прутки) и жидкие клеи марок Д-54 и МЭ-1. Составы, основные свойства и назначение однокомпонентных клеев, отверждаемых при нагревании дициандиамидом, приведены в табл. 1.48, а режимы их отверждения — в табл. 1.49.



Зависимости прочности клеевых соединений дуралюмина при сдвиге и равномерном отрыве от температуры на примере клеев Эпоксид П и Пр и МАТИ К-2

Рис. 1.27. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на клеи Эпоксид П от температуры.

Таблица 1.48. Состав, основные свойства и назначение однокомпонентных эпоксидных клеев, отверждаемых дициандиамидом

Марки	Состав клея				Максимальная рабочая температура, °С	Разрушающее напряжение клеевых соединений при 20 °С, МПа		Назначение
	эпоксидный олигомер (100 масс. ч.)	растворитель или модификатор	количество, масс. ч.	наполнитель		при сдвиге	при равномерном отрыве	
Эпоксид П и Пр	Э-40	—	—	Может быть введена алюминиевая пудра	100	20,0	40,0—45,0	Склеивание металлов, пластмасс, керамики, фарфора, стекла
Д-22	ЭДЛ	—	—	Алюминиевая пудра	100	Около 20,0	—	Склеивание металлов и конструкционных неметаллических материалов
Д-23	ЭДЛ	—	—	Пылевидный кварц	100	Около 20,0	—	Склеивание металлов и конструкционных неметаллических материалов
МАТИ К-2	ЭД-16	Тиокол	20—40	Кварцевая мука и цинковая пыль	50—100	—	84,0	Склеивание стали и других металлов
Д-54	ЭД-16 или ЭДЛ	Метилцеллозоль	120—140	Пылевидный кварц	80—100	40,0*	83,0	Склеивание черных и цветных металлов, керамики и стекла
МЭ-1	Олигомер с мол. массой 350—450	Поливинилбутираль	100	—	80	36,0	—	Склеивание алюминиевой фольги для сотового заполнения

* Образцы толщиной 4 мм с длиной нахлестки 8 мм.

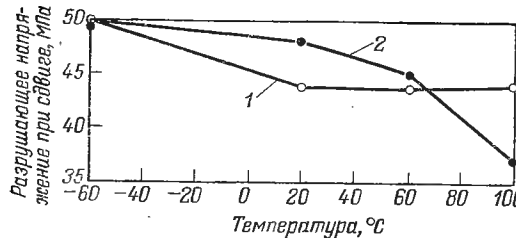


Рис. 1.28. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина (1) и стали 30ХГСА (2) на клею Эпоксид П от температуры.

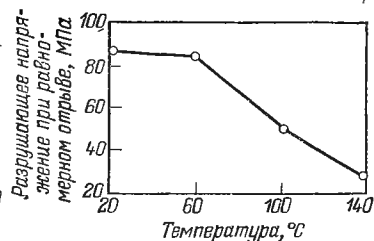


Рис. 1.29. Зависимость прочности при равномерном отрыве клеевых соединений стали на клею МАТИ К-2 от температуры.

приведены на рис. 1.27—1.29. Прочность при неравномерном отрыве клеевых соединений дуралюмина и стали на клею Эпоксид Пр составляет 10—19 кН/м при 20 °С и 32—58 кН/м при 100 °С.

Для клеевых соединений на рассматриваемых клеях характерно повышение прочности при сдвиге и в особенности при неравномерном отрыве при 100 °С, что может быть объяснено интенсификацией релаксационных процессов при повышении температуры.

Данные о длительной прочности клеевых соединений металлов приведены в табл. 1.50.

После выдержки клеевых соединений на клею Эпоксид П в течение 500 ч при 100 °С их прочность при сдвиге меняется незначительно (от 21 МПа при 20 °С до 15 МПа). Соединения устойчивы к воздействию переменных температур (от -60 до +100 °С), топлива и масла.

Выдержка клеевых соединений дуралюмина на клею Эпоксид П в воде, в камере тропического климата и в атмосферных условиях приводит к значительному снижению прочности (табл. 1.51).

Таблица 1.49. Режимы отверждения однокомпонентных эпоксидных клеев дициандиамидом

Марки	Давление, МПа	Температура, °С	Продолжительность выдержки под давлением, ч	Продолжительность хранения при 20 °С	Примечания
Эпоксид П и Пр	0,02—0,3	150 180 200	5 2 40 мин	До 1 года	Расход клея 125—200 г/м ²
Д-22	0,02—0,3	180—200	2—1	До 1 года	—
Д-23	0,02—0,3	180—200	2—1	До 1 года	—
МАТИ К-2	0,05—0,3	150—160	1	3—6 мес.	—
Д-54	0,05—0,3	180—190	3—5	До 6 мес.	—
МЭ-1	0,2—0,3	150 160 170	4 2,5 1,5	1 год	Расход клея 150—200 г/м ² ; клей выпускают в виде раствора и пленки

Т а б л и ц а 1.50. Длительная прочность при сдвиге клеевых соединений металлов на клее Эпоксид П

Склеиваемые материалы	Температура испытания, °С	Напряжение сдвига, МПа	Продолжительность испытания, ч
Дуралюмин	60 100	10,0—11,0 9,0	245—344 200—400
Сталь-20	60 100	18,0 8,0	150 400

Т а б л и ц а 1.51. Изменение прочности клеевых соединений дуралюмина на клее Эпоксид П после выдержки в воде, в камере тропического климата и при хранении

Условия выдержки и хранения	Уменьшение прочности при сдвиге, %	
	при 20 °С	при 100 °С
Выдержка в воде в течение 30 сут	18	12
Выдержка в камере тропического климата		
30 сут	37	38
60 сут	48	48
Хранение на складе в течение 5 лет	40	57
Хранение на открытой площадке в течение 5 лет	48	50

Композиции на основе эпоксидных олигомеров, отвержденных дициандиамидом, имеют следующие показатели диэлектрических свойств: удельное объемное электрическое сопротивление — 10^{15} Ом·см; диэлектрическая проницаемость — около 4,3, тангенс угла диэлектрических потерь — около $2 \cdot 10^{-2}$, электрическая прочность — 30 кВ/мм.

Однокомпонентные клеи, отверждаемые дициандиамидом, пригодны для склеивания как металлов, так и конструкционных неметаллических материалов (табл. 1.52).

Т а б л и ц а 1.52. Прочность при сдвиге клеевых соединений различных материалов на клее Эпоксид Пр

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	—60 °С	20 °С	60 °С	100 °С
Сталь 30ХГСА	31,2	34,2	35,5	31,6
Магнийевый сплав МА-8	8,6	8,8	11,1	20,0
Дуралюмин + стеклотекстолит	—	94*	—	44*

* Разрушение по стеклотекстолиту.

За рубежом производятся и применяются отверждаемые дициандиамидом клеи ChS-Эпокси 1001 (ЧССР) и клеи фирмы «Ciba Geigy» марок Аральдит 1 (типа Эпоксид.П и Пр) и жидкий клей (растворитель — метилцеллозольв) Аральдит AZ-15 (типа Д-54).

Пленочные клеи

Наиболее полно требованиям современного машиностроения и других отраслей промышленности отвечают пленочные клеи на основе модифицированных эпоксидных смол. В качестве модификаторов для этих клеев наиболее интересны каучуки, ацетали поливинилового спирта, полиамиды, полиэфиры и другие термопласты, эластомеры, полимеры, не взаимодействующие с эпоксидным олигомером и играющие роль наполнителя.

Эпоксидные пленочные клеи, как правило, не требуют применения подслоя жидкого клея и высокого давления при склеивании, а также не выделяют при отверждении летучих веществ. Склеивать этими клеями можно при относительно невысоких температурах — до 120 °С, что позволяет применять в силовых конструкциях естественно состаренные алюминиевые сплавы, имеющие более высокую усталостную прочность, чем искусственно состаренные. Снижение температуры отверждения дает возможность также упростить технологический цикл склеивания.

При разработке пленочных клеев со значительными трудностями сталкиваются при выборе отверждающей системы, пригодной для изготовления композиций с удовлетворительным сроком хранения. Многие пленочные клеи требуют особых условий хранения при пониженных температурах.

Основное назначение эпоксидных пленочных клеев — склеивание сотовых конструкций (см. с. 215), нашедших широкое применение в ряде отраслей машиностроения, а также создание высоконагруженных клеевых соединений металлов, стеклопластиков, специальной полиамидной бумаги, композиционных и других материалов. Важной областью применения эпоксидных пленочных клеев является изготовление металлических слоистых клееных конструкций, которыми можно заменить металлические детали переменной толщины, полученные электрохимическим фрезерованием. Применение клееных слоистых деталей взамен деталей, полученных методом химического фрезерования, позволяет в 2—3 раза повысить повторностатическую стойкость конструкций, значительно снизить расход металла и повысить производительность труда при производстве изделий.

Известны два типа пленочных эпоксидных клеев — армированные и неармированные. В качестве армирующих материалов чаще всего применяют различные ткани — полиамидные, стеклянные и другие, а также нетканые материалы.

Составы зарубежных клеев и их подробные характеристики в большинстве случаев не публикуются, поэтому ниже наряду

Таблица 1.53. Свойства и назначение эпоксидных пленочных клеев

Свойства и назначение	ВК-24*	ВК-24М*	ВК-31	ВК-40	ВК-41
Толщина, мм	0,27—0,35	0,23—0,30	0,22—0,30	0,2±0,03	0,22—0,30
Масса 1 м ² , г	375±25	275±25	280±25	200±20	275±25
Содержание летучих, %	2	2	1	До 2	1
Срок хранения, мес.	3	3	3 (при 0—5 °С)	3	(при 0—3 °С)
Условия склеивания					
температура, °С	175	175	175	120	120
продолжительность, ч	3	3	3	2	3
давление, МПа	0,05—0,1	0,05—1,0	0,05—0,1	0,3—0,5	0,1—0,65
Разрушающее напряжение клеевых соединений при 20 °С, МПа					
при сдвиге	25,0	20,0	36,0±3,0	30,0—35,0	32,5±2,5
при отрыве обшивки от сотового заполнителя	5,5	4,2	8,0	—	8,9
Назначение	Склеивание металлов, стеклопластиков, композиционных материалов и сотовых конструкций			Склеивание металлов, неметаллических материалов и слоистых металлических конструкций	Склеивание металлов, стеклопластиков и сотовых конструкций

* Пленка армирована капроновой тканью.

**Т а б л и ц а 1.54. Влияние температуры на прочность закрытых
клеевых соединений дуралюмина на эпоксидных пленочных клеях**

Показатели	Темпера- тура испытания, °С	ВК-24	ВК-24М	ВК-31	ВК-40	ВК-41
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	—60	—	—	31,3	25—27	29,4
	20	25	20	35	30—35	32,5
	80	20	18	28	22—28	25,0
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	—60	—	—	68	—	90—100
	20	—	—	60,3	—	45—62
	80	—	—	32	—	30—40
Разрушающее напряжение при неравномерном отрыве, кН/м	—60	—	—	3	—	4,2
	20	34	35	7	50—80	70
	80	—	—	6	—	5
Разрушающее напряжение при уголконом отдире, кН/м	20	—	—	—	3—4,5	3—5

Т а б л и ц а 1.55. Прочность клеевых соединений сотовых конструкций из алюминиевых сплавов на эпоксидных пленочных клеях

Показатели	Темпера- тура испытания, °С	ВК-24	ВК-24М	ВК-31	ВК-41
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя, МПа	—60	6,3	3,6	7,5	6,1
	20	6,5	4,2	8,0	8,9
	80	5,2	3,0	6,0	6,6
Разрушающее напряжение при отдире барабаном, кН/м	20	8,2	3—5	7,6	9

с описанием свойств важнейших отечественных пленочных клеев будут приведены данные, позволяющие составить самое общее представление о рецептуре, свойствах и особенностях современных зарубежных конструкционных пленочных эпоксидных клеящих материалов.

К отечественным пленочным клеям относятся модифицированные термопластами и эластомерами композиции ВК-24, ВК-24М, ВК-31, ВК-40, ВК-41 [93—95], свойства и назначение которых рассмотрены в табл. 1.53—1.59.

Представляет значительный интерес недавно разработанный эпоксидный пленочный клей марки ВК-36, отверждающийся при 170 °С в течение 1—2 ч, основным преимуществом которого по сравнению с другими пленочными клеями является повышенная прочность и теплостойкость: разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений дуралюмина при 20 °С составляет 43 МПа, при 80 °С — 38 МПа и при 150 °С — 25 МПа [96].

Клеевые соединения на пленочных эпоксидных клеях характеризуются незначительным снижением прочности (при —60 °С) при сдвиге и неравномерном отрыве после действия воды и условий

**Т а б л и ц а 1.56. Влияние воды и условий тропического климата
на прочность закрытых клеевых соединений дуралюмина
на эпоксидных пленочных клеях**

Марки	Воздействие воды в течение 1 мес.				Воздействие условий тропического климата в течение 1 и 3 мес.			
	уменьшение разрушающего напряжения при сдвиге, %		уменьшение прочности при неравномерном отрыве, %		уменьшение разрушающего напряжения при сдвиге, %		уменьшение прочности при неравномерном отрыве, %	
	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С
ВК-24	8	6—7	—	—	30	25	—	—
ВК-24М	4—5	5—6	—	—	18	18	—	—
ВК-31	5—6	0	14—15	3—4	$\frac{16-17}{19-20^*}$	$\frac{10-12}{25^*}$	$\frac{11-12}{30^*}$	$\frac{6-7}{28-29^*}$
ВК-40	10—15	—	—	—	$\frac{17}{25-26^*}$	$\frac{17-18}{38^*}$	—	—
ВК-41	7	9	7—8	6	6	9—10	9—10	15

* Снижение прочности после пребывания в условиях тропического климата в течение 3 мес., остальные показатели — в течение 1 мес.

**Т а б л и ц а 1.57. Влияние воды и условий тропического климата
на прочность клеевых соединений сотовых конструкций
на эпоксидных пленочных клеях**

Марки	Воздействие воды в течение 30 сут				Воздействие условий тропического климата в течение 30 сут			
	уменьшение прочности при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя, %			уменьшение прочности при отдире барабаном, %	уменьшение прочности при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя, %			уменьшение прочности при отдире барабаном, %
	—60 °С	20 °С	80 °С	20 °С	—60 °С	20 °С	80 °С	20 °С
ВК-31	30	22—23	26—27	36—37	$\frac{32}{33^*}$	$\frac{31}{31^*}$	$\frac{38-39}{55^*}$	43—44
ВК-41	0	11—12	35	—	0	18	31—32	—

* Снижение прочности после пребывания в условиях тропического климата в течение 3 мес.

тропического климата. Так, прочность соединений на клее ВК-41 после действия воды в течение 30 суток практически не изменяется. После выдержки в камере тропического климата (30 сут) прочность клеевых соединений уменьшается всего на 2—3%. Более зна-

**Таблица 1.58. Длительная и усталостная прочность
эпоксидных пленочных клеев**

Марки	Температура испытания, °С	Длительная прочность		Усталостная прочность (предел выносливости) на базе 10 ⁷ циклов, МПа
		напряжение, МПа	продолжительность испытания, ч	
ВК-24	20	21,0	500	7,0
ВК-24М	20	20,5	500	5,0
ВК-31	20	31,5	1000	9,0
	80	18,5	500	8,0
ВК-40	20	25,0	1000	6,0
	80	8,0	500	5,0
ВК-41	20	28,0	1000	9,0
	80	13,0	500	6,0

Таблица 1.59. Прочность клеевых соединений различных конструкционных материалов на эпоксидных пленочных клеях

Склеиваемые материалы	ВК-31			ВК-40		ВК-41		
	разрушающее напряжение при сдвиге, МПа							
	—60 °С	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С	—60 °С	20 °С	80 °С
Сталь 30ХГСА	23,0—26,5	29,0—34,0	23,5—26,5	40,0	34,3	33,5	36,6	31,2
Титановый сплав ОТ-4	20,0—22,0	30,0—35,0	20,0—24,0	—	—	35,7	41,9	31,0
Стеклопластик*	—	10,0—13,0	8,0—10,0	13,8	14,5	—	8,9	9,6

* Разрушение происходит по склеиваемому материалу.

чительное снижение прочности происходит при испытаниях при повышенной температуре (80 °С). Термическое старение пленочных эпоксидных клеев при 80 °С в течение 2000 ч (ВК-29, ВК-24М) и в течение 1000 ч (ВК-31, ВК-40 и ВК-41) не приводит к снижению прочности клеевых соединений при сдвиге [93—95].

Показатели диэлектрических свойств пленочных клеев находятся на уровне свойств модифицированных эпоксидных компаундов [9, 66]. Клеевые соединения стойки к действию минеральных масел, топлив, бензина и гидрожидкостей [9, 66].

Кроме рассмотренных выше композиций известны также отечественные пленочные клеи на основе эпоксисилолачных олигомеров, модифицированных некоторыми термопластами [97]. Наиболее интересны пленочные клеи, полученные совмещением эпоксисилолачных олигомеров с поливинилбутиралем; они пригодны для склеивания металлов при 180 °С в течение 4—8 ч. Пленки получают экструзией гранулированного порошка, изготовленного при смешении и вальцевании порошкообразного олигомера с поливинилбутиралем при 140—160 °С.

Данные о прочности при сдвиге клеевых соединений стали на эпоксисилолачных олигомерах, совмещенных с поливинилбутира-

Т а б л и ц а 1.60. Прочность при сдвиге клеевых соединений стали на пленочных клеях из эпоксисоволачного олигомера и поливинилбутирала

Марки	Состав клея, %		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
	эпоксисоволачный олигомер	поливинилбутираль					
			20 °С	60 °С	80 °С	100 °С	120 °С
БЭН-20П	80	20	34,0	36,0	32,2	26,2	13,1
БЭН-50П	50	50	42,0	30,1	23,6	16,0	7,7
БЭН-85П	15	85	27,5	18,0	17,2	8,7	4,6

лем, приведены в табл. 1.60 [97]. Прочность при неравномерном отрыве клеевых соединений стали на этих клеях (при 20 °С) находится в пределах 40—75 кН/м.

Описаны также отечественные пленочные клеи на основе модифицированных эпоксидных олигомеров марок ПКЭ, ВК-17 и др. [95]. В виде пленки выпускается используемый для изготовления сотового заполнителя из алюминиевой фольги для трехслойных сотовых конструкций эпоксиполивинилбутиральный клей МЭ-1 [99].

Зарубежные эпоксидные пленочные клеи. Наиболее широкое применение в различных отраслях машиностроения за рубежом получили пленочные конструкционные клеи на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных полиамидами, различными каучуками, фенолоальдегидными смолами и другими эластомерами и термопластами. Ведущими фирмами, выпускающими пленочные клеи, являются: «Ciba-Geigy» в Швейцарии (клеи марок BSL и Ридакс), «Whittaker Corp.» (отделение «Narmco») в США (марки Метлбонд и др.), «Minnesota Mining Manufacturing Co» в США (марки AF-31, AF-126 и др.), американские фирмы «Shell» (марки Ерон, 927R, 9602 и др.), «American Cyanamid Co.» (марки FM-137, FM-1000 и др.), а также голландская фирма «Strucol» (марки R-150, R-382, R-393 и др.).

Как уже было сказано выше, в большинстве случаев составы зарубежных клеев не публикуются, сведения о режимах склеивания и свойствах клеевых соединений весьма ограничены. В ряде случаев публикации имеют рекламный характер, в результате чего, например, реальные показатели свойств клеев и клеевых соединений, гарантируемые фирмами при поставке клеев, оказываются ниже опубликованных. Кроме того, сравнение свойств отечественных и зарубежных клеев затруднено из-за различий в методах испытаний. Так, сравнивая, например, показатели разрушающего напряжения при сдвиге, выполненные по отечественной стандартной методике, с данными, полученными по методике ASTM, можно констатировать, что последние в среднем на 5—10% выше.

Наибольшее распространение за рубежом получили эпоксиполиамидные пленочные клеи для склеивания различных металли-

ческих, и в первую очередь сотовых, конструкций. Клеи, как правило, выпускаются в виде неармированных пленок, имеют ограниченный срок хранения и отверждаются при температурах от 130—140 до 177 °С с образованием высокопрочных, но недостаточно водостойких клеевых соединений. Клеи отличаются высокой стойкостью к низким температурам (до —252 °С), рабочая температура — до 80 °С.

Приведем некоторые примеры получения пленочных эпоксидных клеев.

Клеящая пленка на основе эпоксидного олигомера с молекулярной массой 400—500, совмещенного с растворимым в водно-спиртовой смеси полиамидом, готовится путем растворения 85 масс. ч. полиамида (найлона) в 268 масс. ч. метанола и 55 масс. ч. воды в течение 2 ч при 66 °С. К раствору добавляют тщательно перемешанную смесь 15 масс. ч. эпоксидного олигомера или эпоксидированного новолака с 3,6 масс. ч. 2,4-дигидразин-6-метиламино-1,3,5-триазином (отвердитель). Клей отверждается в течение 1,5 ч при 121 °С под давлением 0,28 МПа. Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге составляет 47,0 МПа при 20 °С, 26,6 МПа при 82 °С, 9,8 МПа при 121 °С и 34,3 МПа — при —55 °С [100].

Описаны клеящие пленки, состоящие из смеси спирторастворимого полиамида (5—65 масс. ч.), 25—75 масс. ч. эпоксидного олигомера с молекулярной массой около 400 и 3—5 масс. ч. фенолоформальдегдной смолы. Отверждается пленка в течение 1,5 ч при 121 °С и давлении 0,28 МПа. Рабочие температуры клеевых соединений не превышают 84 °С [101].

Некоторые сведения, характеризующие свойства зарубежных промышленных эпоксиполиамидных пленочных клеев, приведены в табл. 1.61.

Известен также эпоксиполиамидный неармированный пленочный клей марки AF-40 (фирма «Minnesota Minnig Manufacturing Co.» США), отверждающийся при 177 °С.

Таблица 1.61. Режимы отверждения зарубежных эпоксиполиамидных пленочных клеев и свойства клеевых соединений

Показатели	FM-1000	Метлбонд 1301	Эпон 951*
Режим отверждения			
температура, °С	171±5	130—140	177
продолжительность, ч	1	1	1
давление, МПа	0,035—0,35	0,28—0,7	0,17
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа**			
при —55 °С	51,5—52,0	45,5	44,0
при 20 °С	49,7—50,5	57,5	46,0
при 80 °С	29,4—30,3	35,0	29,5
Прочность при отдире Т-образных соединений, кН/м			
при —55 °С	—	3,0	4,3
при 20 °С	12—14,5	21,6	21,2
при 70 °С	—	—	13,5

* Применяется с подслоем.

** При температуре испытания 121 °С разрушающее напряжение составляет 17,5—18,2 МПа.

Таблица 1.62. Режимы отверждения зарубежных эпоксифенольных пленочных клеев и свойства клеевых соединений

Показатели	Метлбонд 302 (армирован стеклотканью)	Метлбонд 306* (армирован стеклотканью)	FM-96 (армирован наилоновой тканью)
Режим отверждения			
температура, °C	107	162—177	177
продолжительность, ч	3	1	1
давление, МПа	0,07—0,35	0,07—0,35	0,1—0,35
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
при 20 °C	—	14,7	30,3
при 177 °C	—	13,8	12,2
при 230 °C	13,6	—	—
при 260 °C	10,1	11,2	—
при 315 °C	—	6,3	—

* Клеевые соединения выдерживают температуры до —252 °C.

Более теплостойкие пленочные клеи получают при модификации эпоксидных олигомеров фенолоформальдегидными. В табл. 1.62 приведены режимы отверждения таких клеев и свойства клеевых соединений.

Известны также армированные эпоксидные пленочные клеи повышенной теплостойкости марок Метлбонд 225, 329, 329-7, 1510, 3181 [102] и др. [98].

Характеристики пленочных клеев на основе модифицированных эпоксидных олигомеров фирмы «Ciba-Geigy» представлены в табл. 1.63 и на рис. 1.30.

На рис. 1.31 представлены данные, характеризующие прочность при сдвиге клеевых соединений на эпоксидных пленочных клеях Комаксит 1141 (разработан в СССР [103]), клеев фирмы «Ciba-Geigy» BSL-312 и фенолополивинилформального клея Ри-

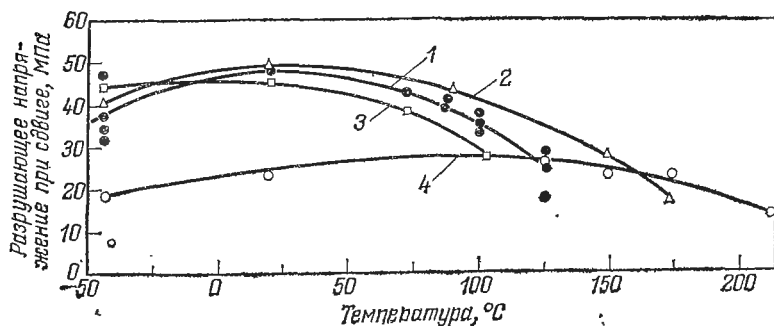


Рис. 1.30. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на пленочных клеях от температуры:

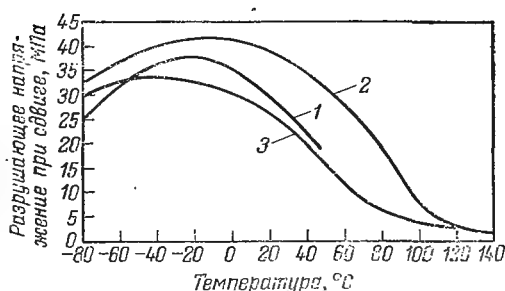
1 — 308А; 2 — 319; 3 — Ридакс-606; 4 — Ридакс-322.

Т а б л и ц а 1.63. Свойства зарубежных пленочных клеев на основе модифицированных эпоксидных олигомеров*

Марки	Условия и срок хранения	Толщина, мм	Масса 1 м ² , г	Режим отверждения				Назначение
				темпера- тура, °С	давление, МПа	продолжи- тельность, ч	теплостой- кость, °С	
BSL-308	12 мес. при 20 °С	0,225	280	160—175	0,15—0,35	2,0 0,5	120	Склеивание сотовых ме- таллических конструк- ций без применения подслоя
BSL-308A	3 мес. при 20 °С	0,25	280	170	0,15—0,35	1	100	Склеивание металлов
BSL-312	При —20 °С несколько мес.; при +20 °С не более 1,5 мес.	0,25	290	120	0,35	0,5	100	Склеивание металличе- ских и неметалличе- ских сотовых конст- рукций
BSL-319	3 мес. при 20 °С	0,28	367	175	0,35	1	175	Склеивание металлов и сот с обшивкой в кос- мических конструк- циях
Ридакс 322	При 25 °С — 1,5 мес., при —18 °С—12 мес.	0,29	380	175	0,35	1	220	Склеивание металлов и обшивок с сотовым за- полнителем
Ридакс 606	До 3 мес. при 20 °С	0,25	290	120 110 100	0,35	0,5 1 2	100	Склеивание сотовых и слоистых металличе- ских конструкций

* Клеи содержат менее 1% летучих веществ.

Рис. 1.31. Зависимость прочности при сдвиге эпоксидных пленочных клеев Комаксит 1141 (1) BSL 312 (2) и Ридакс 775 (3).



дакс 775 RN. Основные свойства других эпоксидных клеев фирмы «Wittaker Corp.» и других фирм приведены в табл. 1.64—

1.66 [104]. Влияние режима отверждения на прочность клеевых соединений на примере пленочного клея Метлбонд 225 иллюстрирует табл. 1.67 [104]. Зависимость свойств модифицированного эпоксидного пленочного клея марки 227 от массы пленки показана в табл. 1.68, а влияние толщины клеевого слоя на прочностные характеристики клея 3181 — в табл. 1.69 [104].

Размер ячеек сотовой конструкции и толщина обшивки существенно влияют на прочность клеевых соединений при отдире барабаном: с увеличением размера ячейки и толщины обшивки (алюминиевый сплав) прочность возрастает (табл. 1.70).

Фирмой «McDonnell Aircraft Corp.» разработан клей для склеивания обшивки с заполнителем в трехслойных панелях. Клей представляет собой пленку, состоящую из нейлоновой подложки, с одной стороны которой имеется пленка из термостойкого модифицированного эпоксидного олигомера, предназначенная для приклеивания к заполнителю, с другой — акрилонитрилфенольная пленка для приклеивания к обшивке. На поверхность металла

Таблица 1.64. Режим отверждения пленочных армированных эпоксидных клеев фирмы «Whittaker Corp.» и свойства клеевых соединений

Показатели	Марки клея			
	117A	227	1107	1111
Режим отверждения				
температура, °C	120	127	120	105
продолжительность	0,5	1	1	1
давление, МПа	0,07—0,35	0,28	0,28	0,28
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
при —55 °C	22,4	38,5	49,0	45,5
при 20 °C	33,5	38,5	40,0	42,7
при 80 °C	30,0	21,0	19,6	29,4
при 120 °C	12,2	—	—	—
Прочность при отдире Т-образных соединений, кН/м				
при —55 °C	1,8	2,9	4,5	4,5
при 20 °C	5,4	7,2	7,7	8,1
при 80 °C	4,5	5,4	7,2	7,2

**Таблица 1.65. Режим отверждения пленочных клеев на основе
модифицированных эпоксидных смол фирм «Shell»
и «Minnesota Mining Manufacturing Co.» и свойства клеевых соединений**

Марки	Вид клея	Режим отверждения			Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			Прочность при отдире Т-образных соединений, кН/м		
		температура, °C	продолжительность, ч	давление, МПа	-55 °	20 °C	80 °C	-55 °C	20 °C	80 °C
927R	Армированная пленка	20	72	0,1—0,35	14,0	21,0	2,8	—	7,2	—
9602	То же	120	1	0,2—0,35	35,5	45,5	31,0	3,2	6,3	7,7
AF-31	Неармированная пленка	177	2	0,7	26,5	26,5	17,0	—	4,5	2,2*
AF-126	Армированная лента	120	1	0,07—0,35	40,0	37,5	(при 150 °C) 22,4	5,1	6,7	3,6

* При 177 °C=1,3 кН/м.

**Таблица 1.66. Режим отверждения пленочных клеев на основе
модифицированных эпоксидных смол фирмы «Strucol»
и свойства клеевых соединений**

Марки	Режим отверждения		Теплостойкость, °C	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		Разрушающее напряжение при равномерном отрыве сотевых конструкций, МПа	
	температура, °C	давление, МПа		20 °C	80 °C	20 °C	80 °C
R-393	95—135	0,05—0,3	100	30,0	28,0	8,2	6,0
R-382	95—135	0,05—0,3	80	34,0	20,3	7,5	6,0
R-150	65—95	0,05—0,3	80	29,0	21,5	6,0	5,0
R-391/1	120—135	0,05—0,3	100	33,6	20,0	—	—

**Т а б л и ц а 1.67. Влияние режима отверждения на прочность
клеевых соединений на клею Метлбонд 225 (давление
при склеивании 0,17 МПа, масса 1 м² клея 390 г)**

Показатели	Темпера- тура испы- тания, °C	Режим отверждения			
		177 °C 30 мин	107 °C 90 мин	107 °C 60 мин	93 °C 90 мин
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	—55	30,0	31,2	28,7	29,4
	20	34,3	36,6	37,1	36,4
	80	28,7	27,0	29,4	27,3
	120	11,2	11,5	11,4	10,8
Прочность при отдиरे соеди- нений металл+металл (Т-образные образцы), кН/м	—55	4,7	4,6	5,4	4,6
	20	5,8	6,5	5,4	5,4
	80	6,3	8,6	5,4	5,8
Прочность сотовых соединений при отдире, кН/м	—55	3,6	3,9	3,3	3,0
	20	3,7	3,3	3,6	3,3

**Т а б л и ц а 1.68. Зависимость прочности клеевых соединений
от массы пленочного клея марки 227**

Показатели	Масса 1 м ² пленки, г		
	220	295	390
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа при —55 °C при 20 °C при 80 °C			
	31,5	35,0	31,5
	31,5	31,5	31,5
	21,0	21,0	21,0
Разрушающее напряжение при равно- мерном отрыве сотовых соединений, МПа при —55 °C при 20 °C при 80 °C			
	7,0	7,3	7,7
	3,6	4,5	5,6
	2,1	2,6	3,1
Прочность при отдире сотовых соеди- нений, кН/м при —55 °C при 20 °C при 80 °C			
	3,6	5,3	8,3
	3,6	5,3	9,8
	1,8	3,0	5,3

**Т а б л и ц а 1.69. Зависимость прочности клеевых соединений
от толщины клеевой пленки марки 3181**

Показатели	Темпера- тура испы- тания, °C	Толщина клеевой пленки, мкм			
		15—25	76	127	250
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	—55	255	262	220	148
	20	347	351	353	165
	80	252	258	215	151
Прочность при отдире, кН/м	—55	1,1	0,77	1,0	0,86

Т а б л и ц а 1.70. Зависимость прочности соединений сотовой конструкции на клее Метлбонд 328 от размера ячеек сот и толщины обшивки

Размер ячейки сот, мм	Прочность при отдире барабаном обшивки из алюминиевого сплава различной толщины (при 20 °С), кН/м		
	0,3 мм	0,5 мм	1,0 мм
3,2	6,3	6,8	6,8
4,8	4,5	4,8	6,6
6,35	4,2	4,2	6,0

перед склеиванием наносят грунт. Теплостойкость клеевого соединения 180 °С [106].

Известны и другие эпоксидные пленочные клеи, свойства которых близки к свойствам клеев, описанных выше [6, 18, 105].

Вспенивающиеся клеи

Вспенивающиеся клеи на основе эпоксидных олигомеров способны при отверждении увеличиваться в объеме в 1,5—2 раза и заполнять зазоры между склеиваемыми поверхностями размером 0,1—3 мм и более [107]. Основное назначение вспенивающих клеев — получение надежного соединения при изготовлении крупногабаритных агрегатов, когда возникают трудности, связанные с подгонкой склеиваемых деталей.

Широкое применение имеют вспенивающиеся клеи при изготовлении сотовых конструкций. Они используются для склеивания сотового заполнителя с замыкающими элементами каркаса по периметру агрегата сотовой конструкции (рис. 1.32), для соединения отдельных блоков сотового заполнителя между собой (рис. 1.33), местного усиления сотового заполнителя при установке крепежных элементов для передачи сосредоточенных нагрузок (рис. 1.34) и для соединения других деталей [108].

Вспенивающиеся клеи ВКВ-1Т и ВКВ-2 на основе модифицированных эпоксидных олигомеров содержат газообразователи и,

Т а б л и ц а 1.71. Вспенивающиеся клеи фирмы «Ciba-Geigy»

Марки	Внешний вид	Толщина пленки, мм	Срок хранения	Степень вспенивания*
BSL-208/4 BSL-208/5 BSL-204	Пленка Пленка Паста	1,5 мм 1,5 мм —	До 6 мес. До 6 мес. При 0 °С—6 мес., при температуре не выше 22 °С—3 мес.	1,6—2,5 2—3 50—200 % (в зависимости от режима отверждения)

* Условия вспенивания — 1 ч при 170 °С.

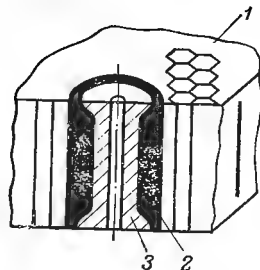
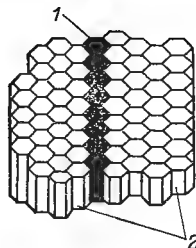
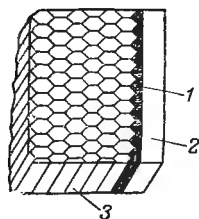


Рис. 1.32. Соединение сотового заполнителя с замыкающими элементами каркаса:
1 — вспенивающийся клей; 2 — каркас; 3 — сотовый заполнитель.

Рис. 1.33. Соединение блоков сотового заполнителя:
1 — вспенивающийся клей; 2 — сотовые блоки.

Рис. 1.34. Соединение сотового заполнителя с втулками:
1 — сотовый заполнитель; 2 — вспенивающийся клей; 3 — втулка.

вспениваясь, образуют замкнутоячеистую структуру. Тиксотропные добавки позволяют регулировать реологические свойства пеносистемы в процессе вспенивания и отверждения.

Клей ВКВ-1Т применяется в виде пасты; интервал его рабочих температур — от -50 до $+200^{\circ}\text{C}$. Клей ВКВ-2 представляет собой пленку толщиной 1,5 мм; клей может эксплуатироваться при температурах от -60 до $+80^{\circ}\text{C}$. Характеристика клеев приведена ниже [109]:

	ВКВ-1Т	ВКВ-2
Жизнеспособность при 20°C	24 ч	4 мес.
Степень вспенивания	1,5—2,0	1,5—2,0
Интервал рабочих температур, $^{\circ}\text{C}$	От -60 до $+200$	От -60 до $+80$
Режим отверждения	1,5 ч при 175°C	2 ч при 175°C
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве сотовых соединений, МПа		
при 20°C	5,0	5,0
при 80°C	—	0,4
при 150°C	3,6	—
при 200°C	3,0	—

Разрушающее напряжение при сдвиге закрытых соединений дуралюмина с клеевой пленкой толщиной 2 мм при 20°C составляет 3,3 МПа для клея ВКВ-1Т и 2,8 МПа для клея ВКВ-2; прочность при сжатии равна 40—60 МПа при 20°C . После выдержки в воде и камере тропического климата в течение 30 сут прочность клеевых соединений уменьшается в среднем на 15%.

В табл. 1.71 представлены данные о вспенивающих клеях, выпускаемых фирмой «Ciba-Geigy».

Большой интерес для радиоэлектронной и других отраслей промышленности представляют электропроводящие эпоксидные клеи, являющиеся композициями на основе эпоксидных олигомеров и различных токопроводящих наполнителей — дисперсных металлов, сажи и др. [110]. Удельное объемное сопротивление таких клеев находится в пределах 10^{-1} — 10^7 Ом·см. Электропроводящие композиции в зависимости от способа получения могут обладать как изотропными, так и анизотропными свойствами. Это зависит и от состава клея, в частности от содержания наполнителя. Ниже приведены состав и свойства эпоксидных клеев с изотропной и анизотропной электропроводностью:

Состав, масс. ч.	Клей с изотропной электропроводностью	Клей с анизотропной электропроводностью
эпоксидный олигомер ЭД-20	100	100
никелевый порошок	350—400	40—50
полиэтиленполиамин	10—15	15
Температура отверждения (в магнитном поле), °С	20 ± 5 — 70 ± 5	20 ± 5 — 60 ± 5
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$5 \cdot 10^{-2}$ — $7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-2}$

На основе эпоксидных олигомеров ЭД-20 и УП-599 и порошка карбонильного никеля марки ЛНК-1 разработана электропроводящая клеевая композиция КТП-1 (отверждается в течение 3—7 сут при комнатной температуре или 3 ч при 150°C), обеспечивающая прочность при сдвиге клеевых соединений 9,0—19,6 МПа при 20°C и 2,0—4,0 МПа при 80°C [111].

Свойства отечественных эпоксидных электропроводящих клеев (контактолов) приведены в табл. 1.72 [16].

Предложена композиция, содержащая в качестве токопроводящего наполнителя мелкодисперсное серебро, обладающая удель-

Таблица 1.72. Свойства отечественных электропроводящих клеев

Марки	Режим отверждения		Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	Рабочие температуры, °С
	температура, °С	продолжительность, ч		
К-8	115—125	3	$3,5 \cdot 10^{-6}$	От -60 до $+125$
	или 185—195	1		
К-12а ЭНКС-2	65—75	10	$1,5 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	От -60 до $+85$ От -60 до $+80$
	70—90	12		
	или 70—90			
	и 100—120			

ным объемным электрическим сопротивлением $1,2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см [112].

За рубежом производятся электропроводящие эпоксидные составы марок Е-Сольдер 3212, Хиликс К-32-Г, Эликолит 312, 325, 326, 340 и др. [112, 113]*.

Клеи для клеесварных соединений

Клеесварные соединения металлов, получающиеся при совмещении процессов контактной сварки и склеивания, характеризуются меньшей концентрацией напряжений и повышенной прочностью. Наличие сварных точек увеличивает прочность клеевого шва при неравномерном отрыве и при циклических нагрузках [115, 116].

В клеесварных соединениях используют клеи с невысокой вязкостью, выделяющие при нагревании в зоне сварки минимальное количество летучих, не загрязняющие неметаллическими включениями литое ядро сварных точек, нечувствительные к изменениям давления при склеивании и способные образовывать прочные соединения при давлениях, не превышающих 0,1 МПа. Кроме того, жидкие клеи должны иметь большую жизнеспособность, не должны вызывать коррозии алюминиевых сплавов, обладать стойкостью к действию кислот и щелочей в пределах концентраций, используемых при сернокислотном анодном оксидировании [117, 118].

Для изготовления клеесварных конструкций могут применяться клеи ВК-1, ВК-1М, ВК-1МС, К-4С, ВК-32-ЭМ, КЛН-1 и Л-4. Данные о прочности клеесварных соединений на клее ВК-1 пред-

Таблица 1.73. Эпоксидные клеи для клеесварных соединений

Марки	Жизнеспособность при 20 °С (срок хранения), мин	Режим отверждения		Температура испытания, °С	Усталостная прочность на базе 10^7 циклов, МПа	Длительная прочность*, МПа	Снижение прочности после выдержки в течение 30 сут, %	
		температура, °С	продолжительность, ч				в воде	в камере тропического климата
ВК-1МС	До 40	120	3	20	5,0	17,0	8	30
				80	3,5	3,3	17	50
КЛН-1	До 20	18—25	24—48	20	3,5	8,0	36	54
		или						
		95—105	4	80	1,5	0,8	59	0
К-4С	До 30	120—130	3	20	6,0	13,5	25	30
				80	3,0	2,0	41	33

* После 500 ч образцы не разрушились.

* Кроме эпоксидных электропроводящих клеев известны композиции на основе модифицированных фенолоформальдегидных смол и полиуретанов [114].

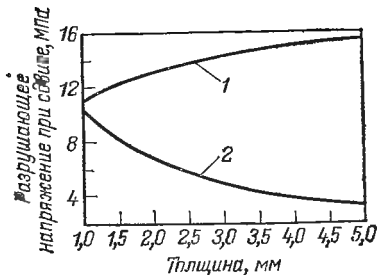


Рис. 1.35. Зависимость прочности при сдвиге клеевого (1) и клеесварного (2) соединений на клее ВК-1 от толщины дуралюмина.

Клеи ВК-1, ВК-1М и ВК-1МС используются для создания клеесварных соединений дуралюмина и титановых сплавов (любой сложности), работающих в интервале температур от -60 до $+150^{\circ}\text{C}$. Характеристики клеев для клеесварных соединений приведены на рис. 1.36 и 1.37, а также в табл. 1.73.

За рубежом для получения клеесварных соединений используют немодифицированные и модифицированные эпоксидные клеи, которые могут быть жидкими, пастообразными, а также в виде армированных или неармированных пленок. В качестве наполнителей эти клеи содержат обычно диоксид кремния, асбест или порошки токопроводящих металлов.

Клеи для клезаклепочных, клеевинтовых и клееболтовых соединений

Одним из эффективных путей повышения усталостной прочности металлических конструкций является применение комбинированных клеемеханических соединений [119]. Наиболее широко ис-

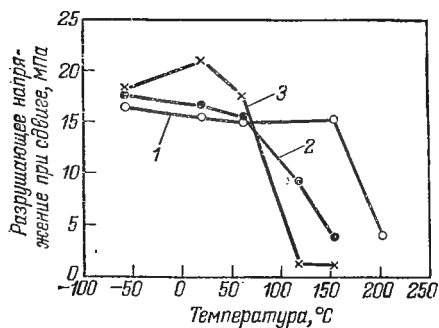


Рис. 1.36. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений металлов от температуры:

1 — ВК-1; 2 — ВК-1М; 3 — ВК-1МС.

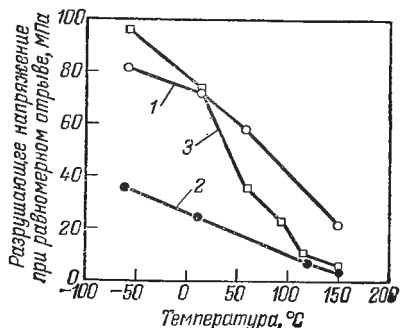


Рис. 1.37. Зависимость прочности при равномерном отрыве клеевых соединений металлов от температуры:

1 — ВК-1; 2 — ВК-1М; 3 — ВК-1МС.

пользуются клеезаклепочные соединения, обладающие в 1,5—3 раза более высокой прочностью и большей надежностью при длительной эксплуатации по сравнению с заклепочными. Клеезаклепочные, а также клеевинтовые и клееболтовые соединения могут быть выполнены двумя способами:

с постановкой заклепок, винтов и болтов по отвержденному клеевому соединению;

с постановкой заклепок, винтов и болтов по неотвержденному клею с последующим отверждением клея в комбинированном соединении.

При использовании второго способа склеивание выполняется без применения давления, так как требуемое давление создается заклепками.

Для изготовления клеезаклепочных соединений используют эпоксидные клеи марок ВК-37, КЛН-1, а также комбинацию эпоксидного клея ВК-9 с модифицированным фенольным клеем ВК-25.

Пастообразный эпоксидный клей ВК-37, используемый для осуществления второго из указанных выше способов, не содержит растворителя, имеет жизнеспособность 4 ч при комнатной температуре и 18 ч при 0—5°C. Отверждение производится при 120°C и давлении 0,01—0,1 МПа в течение 3 ч [120]. Ниже приведены данные о прочности клеевых соединений на клеях ВК-37 и комбинации клеев ВК-9+ВК-25:

	ВК-37	ВК-9+ВК-25
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
при —60°C	20	29
при 20°C	22	23
при 80°C	24	8
Прочность при неравномерном отрыве, кН/м		
при —60°C	25	23
при 20°C	35	58
при 80°C	37	25

В табл. 1.74 представлены данные о прочих свойствах этих клеев — усталостной и длительной прочности, водо- и тропикостойкости.

Несущая способность клеезаклепочных соединений, выполненных с применением клея ВК-37 и комбинации клеев ВК-9+ВК-25, в 2—2,5 раза выше, чем у заклепочных соединений. Результаты сравнительных повторно-статических испытаний, приведенные в табл. 1.75, показывают, что клеезаклепочные соединения на рассматриваемых клеях имеют по сравнению с обычными заклепочными в 2—4 раза большую выносливость при частоте нагружения 40 Гц.

За рубежом для изготовления клеезаклепочных соединений применяется двухкомпонентный эпоксидный клей холодного отверждения марки BSL-403 (фирмы «Ciba-Geigy»). Жизнеспособность композиции — 1,5 ч при комнатной температуре. Клей прак-

**Т а б л и ц а 1.74. Свойства клеевых соединений на клее ВК-37
и комбинации клеев ВК-9+ВК-25**

Марки	Темпе- ратура испыта- ния, °С	Предел усталост при сдвиге (в МПа) при числе циклов нагружения			Длительная прочность при сдвиге (в МПа) при продолжительности действия нагрузки				Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
		10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ч	10 ² ч	5-10 ² ч	10 ³ ч	исход- ные данные	после выдержки в течение 90 сут	
										в воде	в камере тропиче- ского климата
ВК-37	20	11,2	9,7	8,0	21,0	20,8	20,5	20,2	22,0	21,6	24,0
	80	11,0	9,0	7,0	19,5	19,0	18,5	—	25,0	23,0	23,5
ВК-9 +	20	10,0	8,0	6,0	17,5	15,0	13,5	12,0	23,0	19,7	17,5
+ ВК-25	80	3,3	2,7	2,0	2,5	3,5	3,0	—	10,0	16,2	12,0

**Т а б л и ц а 1.75. Повторно-статические испытания заклепочных
и клеезаклепочных соединений на клеях ВК-37
и комбинации клеев ВК-9+ВК-25**

Тип соединения	Марка клея	Число циклов до разрушения (×10 ⁵) при различной частоте нагружения	
		40 Гц	7 Гц
Заклепочное	—	1,6	0,9
Клеезаклепочное	ВК-37	3,6	8,5
	ВК-9 + ВК-25	6,4	2,4

тически не содержит летучих веществ и обладает небольшой усадкой при отверждении. Клеевое соединение приобретает 50% прочности через 2 сут, 80—90% — через одну неделю; максимальная прочность достигается через 8 недель*.

ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ КЛЕИ

Фенолоформальдегидные олигомеры являются основой большого числа конструкционных клеев, широко используемых для склеивания металлов, древесины и многих других материалов. Однако хрупкость отвержденных немодифицированных олигомеров ограничивает области их применения соединением конструкций из древесины, древесных пластиков, пенопластов и других преимущественно пористых материалов. Для склеивания металлов и других материалов используют фенолоформальдегидные олигомеры, моди-

* Кроме эпоксидных клеев для выполнения клеезаклепочных соединений применяются отечественные полиуретановые клеи ВК-5 и ПУ-2 и фенолополивинилбутиральный клей БФ-2 [18].

Таблица 1.76. Свойства и назначение резольных олигомеров

Марки	Вязкость при 20 °С, Па·с	рН	Содержание, %, не более			Назначение
			свободного фенола	свободного формальдегида	воды	
Б	15Е (по Энглеру)	—	5	4	40	Компоненты клеев, отверждаемых на холоду сульфонафтеновыми кислотами (контакт Петрова)
ВИАМ Б	0,5—1,0	7,5	21	—	20	
ВИАМ Ф-9	0,5—1,0	5,0—7,2	2,5	3,5	32—38	
Резол [133]	300К* Твердая смола; вязкость 50%-ного раствора в этиловом спирте при 20 °С не менее 0,04	—	17	—	—	Компонент фенолокаучуковых жидких и пленочных клеев
Лак ИФ (концентрация не менее 55%)**	0,6—1,0	—	12	—	—	То же

* Время желатинизации смолы на плитке при 150 °С 370—550 с.

** Время желатинизации смолы на плитке при 150 °С 55—120 с.

фицированные различными эластомерами, термопластами, а также элементоорганическими и другими соединениями [121, 122].

Олигомеры, полученные при конденсации фенола с избытком формальдегида в присутствии щелочных катализаторов — резольные смолы, содержащие функциональные метилольные группы, используются для изготовления на их основе модифицированных и немодифицированных клеевых композиций [123]. Новолачные олигомеры, являющиеся продуктами взаимодействия компонентов при избытке фенола, не содержат метилольных групп и используются сравнительно редко, главным образом при получении модифицированных клеев. Характеристика резольных олигомеров, используемых для получения клеевых композиций, приведена в табл. 1.76 [9].

Новолачные олигомеры, применяемые в качестве компонентов некоторых модифицированных клеев, представляют собой твердые смолы с температурой каплепадения по Уббеллоде от 90 до 150 °С и вязкостью 50%-ного раствора в этиловом спирте 0,08—0,5 Па·с; содержание бромлирующих веществ в пересчете на фенол составляет 5—9%; содержание влаги в смолах обычно 1,5—2,5% [9].

Новолачные олигомеры приобретают клеящие свойства в результате взаимодействия с формальдегидом или содержащими формальдегид соединениями, а также путем совмещения с полимерами резольного типа. Клеящая способность системы новолак —

Таблица 1.77. Влияние растворителя на клеящие свойства резольного олигомера

Растворители	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
	20 °С	100 °С	200 °С	300 °С	425 °С
Ацетон	11,0	7,8	9,0	5,8	1,7
Этилацетат	7,7	6,3	8,6	9,0	2,0
Этиловый спирт	9,7	11,0	12,5	9,2	2,9

Таблица 1.78. Свойства бутадиен-нитрильных каучуков

Показатели	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Прочность при растяжении, МПа	25—28	29—33	30—34
Относительное удлинение, %	500—600	625—690	590—670
Остаточное удлинение, %	10—20	15—25	15—28
Температура, °С хрупкости стеклования	От —58 до —60 —55	От —48 до —50 —42	От —23 до —25 —32

резол возрастает с увеличением содержания в ней резола (рис. 1.38) [124].

Клеящие свойства резольных олигомеров зависят от ряда факторов, в том числе от их молекулярной массы. Наиболее высокой прочностью характеризуются клеевые соединения на основе олигомеров с молекулярной массой 300—500 (рис. 1.39). Более высокомолекулярные олигомеры обеспечивают относительно невысокую прочность, по-видимому, из-за малого содержания ме-

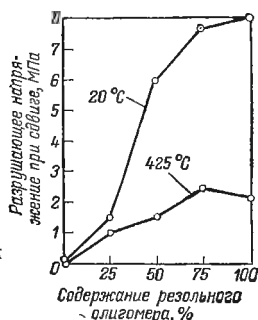


Рис. 1.38. Влияние содержания резольного олигомера на клеящие свойства системы резол — новолак.

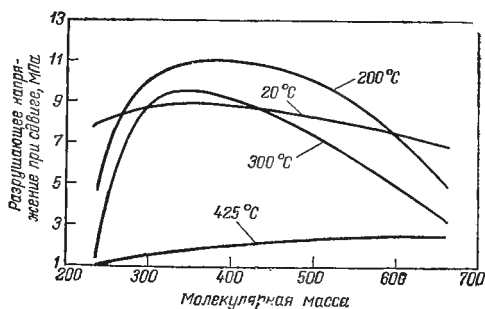
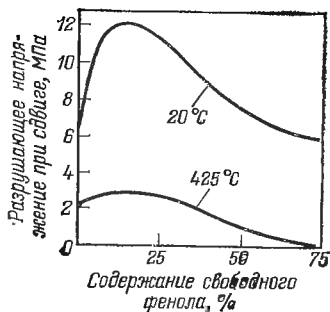


Рис. 1.39. Влияние молекулярной массы резольного олигомера на его клеящие свойства при различных температурах.

Рис. 1.40. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений стали на резольном олигомере от содержания в нем свободного фенола при различных температурах.



тилольных групп; низкомолекулярные олигомеры обладают недостаточной когезионной прочностью.

Наличие свободного фенола в количестве до 25% в резольных олигомерах положительно влияет на их клеящие свойства, что может быть отчасти объяснено его пластифицирующим действием. Дальнейшее увеличение содержания в системе свободного фенола приводит к уменьшению когезионной прочности и, следовательно, к ухудшению клеящих свойств (рис. 1.40) [7].

Изучение влияния природы катализатора реакции поликонденсации фенола с формальдегидом показало, что лучшими клеящими свойствами обладают резольные олигомеры, полученные в присутствии аммиака [125]. Имеет значение и природа растворителя, использованного для получения клеящего раствора резольного олигомера (табл. 1.77). Лучшие результаты получены при использовании в качестве растворителя этилового спирта, что, по-видимому, связано с адсорбционными свойствами этого растворителя, а возможно, и с химическим взаимодействием его с функциональными группами олигомера [126].

Для модификации фенолоформальдегидных композиций применяют обычно бутадиен-нитрильные каучуки [131], а также карбоксилсодержащие сополимеры бутадиена с акрилонитрилом. Каучуки различаются содержанием акрилонитрила (18, 26 и 40%) и применяются в смесях, в которые входят еще стеарин, оксид цинка, каптакс, сера и канальная сажа. Основные свойства отечественных бутадиен-нитрильных каучуков приведены в табл. 1.78.

Растворителями для каучуков служат кетоны, этилацетат, хлороформ и ароматические углеводороды, растворимость в которых повышается с увеличением содержания в сополимере акрилонитрила. Каучуки характеризуются высокой стойкостью к тепловому старению.

Строение продуктов реакции фенолоформальдегидных олигомеров с каучуками достаточно точно не установлено. Так, считают [126], что фенолоспирты являются вулканизующими агентами для каучуков. При совмещении новолачных олигомеров с бутадиен-нитрильными каучуками образуются блок-сополимеры, обладающие высокими прочностными показателями [127].

Существенное влияние на процесс взаимодействия каучука с олигомером оказывает соотношение скоростей отверждения олигомера и вулканизации каучуков. Олигомеры обычно отверждают-

ся быстрее. При слишком большой разнице в скоростях в продукте взаимодействия будет преобладать смесь полимеров, олигомера и вулканизированного каучука, что может привести к снижению прочности склеивания. При небольших скоростях отверждения олигомера образуются продукты, способствующие получению клеевых соединений с более высокими прочностью и теплостойкостью [128, 129]. Ниже показано, как влияет продолжительность отверждения (при 150 °С) на прочность клеевых соединений металлов на клеях из бутадиен-нитрильного каучука (продолжительность вулканизации резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука при 150 °С составляет 70 мин) и фенолоформальдегидных олигомеров:

	Резол 300К	Лак ИФ
Продолжительность отверждения, с	300	85
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
при 20 °С	21	20
при 200 °С	9	8

Большое влияние на свойства композиций оказывает соотношение применяемых компонентов. На рис. 1.41 приведены данные, характеризующие прочностные свойства клеевых соединений на фенолокаучуковых композициях при различных температурах в зависимости от содержания бутадиен-нитрильного каучука в системе [130]. При выборе каучуков для получения клеевых композиций следует учитывать, что с увеличением содержания акрилонитрила в сополимере с бутадиеном, по-видимому, возрастает гибкость макромолекул и наблюдается увеличение прочности клее-

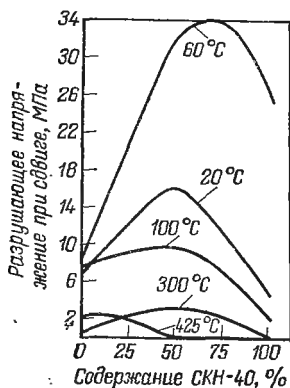


Рис. 1.41. Влияние содержания бутадиен-нитрильного каучука СКН-40 в фенолокаучуковом клее на прочность при сдвиге клеевых соединений дуралюмина при различных температурах.

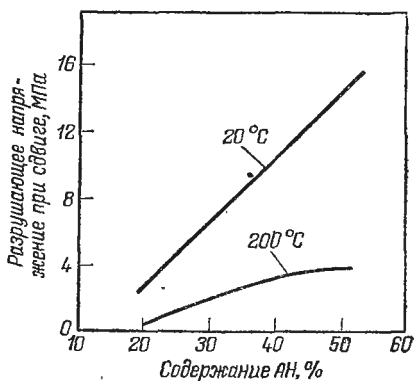


Рис. 1.42. Влияние содержания акрилонитрила (АН) в бутадиен-нитрильном каучуке на прочность при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на фенолокаучуковом клее при различных температурах.

Таблица 1.79. Влияние содержания бора в резольном олигомере на прочность клеевых соединений стали

Содержание бора, %	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	до старения		после старения при 400 °С в течение 1000 ч	
	20 °С	400 °С	20 °С	400 °С
0	18,0	7,5	0	0
14	15,3	8,7	3,2	3,0
20	13,0	9,0	5,1	4,8
24	12,3	11,8	5,8	5,7
29	11,0	13,0	12,6	12,7

вых соединений вплоть до 50%-ного содержания акрилонитрила (рис. 1.42) [130]. Из анализа приведенных данных следует, что для разработки конструкционных фенолокаучуковых клеев целесообразно использовать резольные олигомеры с относительно невысокой скоростью отверждения и сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, содержащие максимальные количества акрилонитрила [131—133].

На основе фенолоформальдегидных олигомеров и карбоксилсодержащих каучуков получают клеи с повышенной теплостойкостью, которые используют для создания высокопрочных клеевых соединений.

Для модификации фенолоальдегидных олигомеров применяют также элементоорганические соединения, главным образом кремнийорганические [136], титансодержащие [137, 138, 142], а также соединения, содержащие карборановые группы [135, 139, 140]. При совмещении фенольных олигомеров с титансодержащими кремнийорганическими смолами удается получить клеи, способные работать при температурах до 1200 °С [141].

Введение в состав фенолоформальдегидного клея карборансодержащих соединений позволяет значительно повысить термостабильность клеевых соединений [143]. Прочность клеевых соединений при комнатной температуре при этом снижается, причем это снижение прямо пропорционально содержанию бора и может быть объяснено повышением хрупкости систем. Введение 30% бора позволяет получить клеевые композиции, прочность которых практически не снижается после старения при 400 °С в течение 1000 ч. В табл. 1.79 показано, как влияет бор на прочность клеевых соединений стали.

На прочностные свойства композиций, содержащих элементоорганические соединения, оказывают положительное влияние различные наполнители — асбест, алюминиевый порошок и др. Так, добавки алюминиевого порошка с размером частиц 50 мкм дают возможность получить клеевые соединения с прочностью при сдвиге до 18,2 МПа при 20 °С [143].

Клеи на основе немодифицированных фенолоформальдегидных олигомеров

Клеи, отверждающиеся без нагревания

Клеи холодного отверждения получают главным образом на основе фенолоформальдегидных олигомеров резольного типа и отверждают кислыми отвердителями. Для ускорения отверждения клея температура может быть повышена до 50—60 °С. В качестве кислого отвердителя чаще всего используют сульфонафтеновые кислоты (контакт Петрова). В некоторые клеевые композиции вводят растворители (ацетон, этиловый спирт). В табл. 1.80 приведены составы важнейших клеев этого типа.

Основное назначение клеев на основе немодифицированных фенолоформальдегидных олигомеров — склеивание древесины, фанеры, древесных пластиков, текстолитов, пенопластов и других материалов. Клеевые соединения на этих клеях водостойки. Общим недостатком клеев этого типа является то, что они гидролизуют целлюлозу, а также токсичность вследствие наличия в них свободного фенола и формальдегида. Клеи готовят смешением компонентов на месте потребления. Основные свойства клеев ВИАМ Б-3, КБ-3, ВИАМ Ф-9 и ВЗ1-Ф9 и клеевых соединений на их основе приведены в табл. 1.81.

Клеевую композицию ВИАМ Б-3 готовят в клеешалке с водяным охлаждением. Клеешалка может быть изготовлена из эмалированного или луженого железа, дуралюмина, сплавов В-95 или АМЦ, из стекла. Вначале загружают охлажденную смолу ВИАМ Б, добавляют ацетон (или спирт) и керосиновый контакт. Все компоненты перемешивают в течение 10—15 мин до получения однородной клеевой массы.

Таблица 1.80. Состав клеев холодного отверждения на основе немодифицированных фенолоформальдегидных олигомеров

Марки	Олигомер (100 масс. ч.)	Катализатор* (количество)	Растворитель	
			название	количество, масс. ч.
ВИАМ Б-3	ВИАМ Б	$\frac{1400}{a^{**}}$	Ацетон (или спирт)	10
КБ-3	Б	$\frac{1600-2100}{a}$	Ацетон	7—10
ВИАМ Ф-9	ВИАМ Ф-9***	$\frac{1400}{a}$	Спирт	10
ВЗ1-Ф9	ВИАМ Ф-9	$\frac{1400}{a}$	Спирт	5—10

* Керосиновый контакт 1-го сорта.

** Кислотное число контакта.

*** В композицию введен резорцин.

Таблица 1.81. Режимы отверждения, свойства клеев и клеевых соединений на фенолоформальдегидных клеях холодного отверждения

Марки	Свойства клея		Режим отверждения					Разрушающее напряжение клеевого соединения древесины при сдвиге при 20 °С, МПа	Назначение
	жизнеспособность, ч	расход, г/м²	открытая выдержка		выдержка под давлением				
			температура, °С	продолжительность, ч	температура, °С	продолжительность, ч	давление, МПа		
ВИАМ Б-3	2—4	150—350	20	5—15	20	5—20	0,05—0,5	13	Склеивание древесины, фанеры, древесных пластиков, текстолита, пенопластов и др.
КБ-3	2,5—4	180—250	20	5—15	20	5—25	0,03—0,5	13	То же
ВИАМ Ф-9	2,0—3,5	150—200	20	10—15	18—23	Не более 30	0,25—0,5	14 (при —60 °С) 13 (при 20 и 60 °С)	Склеивание древесных материалов, пенопластов
ВЗ1-Ф9	3,5—5,0	При склеивании органического стекла 150—200, при склеивании органического стекла с синтетической тканью 700—800	20—25	5—10	20—25	20—30 мин	0,1—0,3	10 (клеевое соединение органического стекла при —60 и +60 °С)	Склеивание органического стекла и приклеивания к нему лавсановой и капроновой тканей в соединениях, работающих при температурах от —60 до +130 °С

Таблица 1.82. Свойства фенолоформальдегидных клеевых олигомеров горячего отверждения для склеивания древесины и древесных пластиков

Показатели	С-1	СФМ-2	ЛАФ-1	ЦНИИФ «водостой- кая»	Атмосферо- стойкая
Концентрация, %	43—48	39—43	36—40	41±2	47±2
Содержание, %					
свободного фенола	12	6,2	0,4	11—15	0,05
свободного формальде- гида	—	0,3	0,1	0,18	0,35
Вязкость					
по Энглеру, Е	100—300	—	36	—	17—19
по ВЗ-4, с	—	90—130	—	40—120	—
Щелочность (в пересчете на едкий натр), %	3—3,5	—	4,5—5,5	4,5—5,5	7,3—7,5
Прочность при скалывании фа- неры МПа, не менее					
в сухом состоянии	2,2	—	—	1,5	2,2
после кипячения в воде в течение 1 ч	1,8	1,2	1,5	1,5	1,5

Клеи, отверждающиеся при нагревании

Для получения клеев, отверждающихся при нагревании, широко используются фенолоформальдегидные олигомеры, главным образом водо- и спирторастворимые. Основное назначение этих клеев — склеивание фанеры, древесных слоистых пластиков и других древесных материалов. Склеивание производится обычно при 140—150 °С. Свойства олигомеров приведены в табл. 1.82 [144, 145].

За рубежом известны немодифицированные фенольные клеи марок РС-6 (Япония), PR 9243-46 (Голландия) и ВС 6035 (ФРГ). Эти клеи отверждаются при 120—180 °С и давлении 0,35—0,7 МПа в течение 5—6 ч. Клеевое соединение работает при 150 °С длительно и при 260 °С кратковременно. Предельная деформация клеев при 20 °С составляет 2%, при —196 °С — 0,5% [146].

Клеи на основе модифицированных фенолоформальдегидных олигомеров

Фенолокаучуковые клеи

К клеевым композициям, получаемым с применением фенолоформальдегидных олигомеров и каучуков, относятся клеи ВК-32-200, ВК-3, ВК-4, ВК-13, ВК-13М и ВК-32-2 [147—150]. Эти клеи получают из фенолоформальдегидных олигомеров, бутадиенитрильного каучука СКН-40 и других каучуков.

Клеи ВК-32-200, ВК-3, ВК-4, ВК-13 и ВК-13М применяются для склеивания металлов в силовых конструкциях, а также стеклопластиков и других материалов. Клей ВК-32-2 предназначен для

Таблица 1.83. Состав и свойства фенолокаучуковых клеев

Марки	Компоненты				Жизне- способ- ность, ч	Вязкость по ВЗ-1, с
	фенольный олигомер		резиновая смесь			
	марка	срок хране- ния, мес.	состав	срок хране- ния, мес.		
ВК-32-200	Лак ИФ	3	Бутадиен-нитрильный каучук и отвердитель	3	Не менее 24	15—70
ВК-3	Лак ИФ	3	Модифицированный бу- тадиен-нитрильный кау- чук	3	6—24	15—100
ВК-4	Резол 300	6	Бутадиен-нитрильный каучук с минеральным наполнителем	3	24	Не более 350
ВК-13	Резол 300	6	Карбоксилсодержащий каучук	4	24	Не более 200
ВК-13М	Резол 300	6	Карбоксилсодержащий каучук с минеральным наполнителем	4	24	200 и более

Таблица 1.84. Технологические режимы склеивания фенолокаучуковыми клеями

Марки	Расход клея		Открытая выдержка	Режим отверждения		
	число наносимых слоев	расход на каждый слой, г/м ²		температура, °С	продолжительность, ч	давление, МПа
ВК-32-200	Не более 2	150—300	Не менее 30 мин при 15—30 °С после нанесения первого и последующего слоев; не менее 30 мин при 15—30 °С и 1,5 ч при 60—65 °С после нанесения последнего слоя	175±5	1	0,6—2,0
ВК-3	2 и более	150—300	То же	165±5	1	0,6—2,0
ВК-4	2	200—300	»	200±5	2	1,0—2,0
ВК-13	2	200—250	20 мин при 20 °С и 1,5 ч при 65 °С	200	2	0,6—0,8
ВК-13М	2	150—200	То же	150	2	0,3—0,6

для крепления при обычной температуре стекловолокнистых теплоизоляционных материалов к металлам. Состав и свойства фенолокаучуковых клеев приведены в табл. 1.83, а режимы склеивания — в табл. 1.84 [156, 157].

Клеевые соединения на фенолокаучуковых клеях характеризуются высокими показателями прочности при сдвиге, равномерном (рис. 1.43 и 1.44) и неравномерном отрыве (табл. 1.85). Пока-

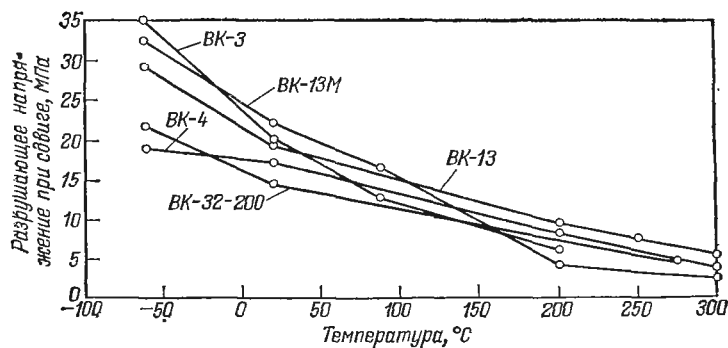


Рис. 1.43. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на фенолокаучуковых клеях от температуры.

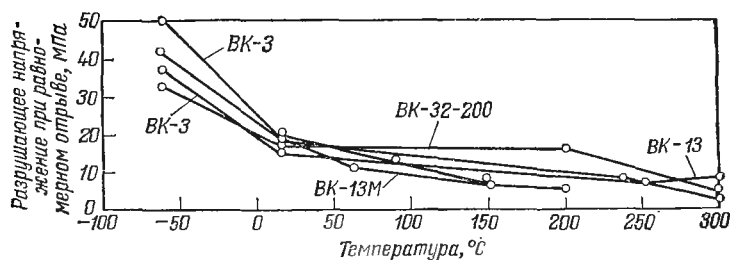


Рис. 1.44. Зависимость прочности при равномерном отрыве клеевых соединений алюминиевого сплава на фенолокаучуковых клеях от температуры.

Таблица 1.85. Прочность при неравномерном отрыве клеевых соединений дуралюмина на фенолокаучуковых клеях

Марки	Прочность при неравномерном отрыве, кН/м						
	-60 °C	20 °C	80 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C
ВК-32-200	20	30	—	17	10—12	10	5
ВК-3	38	65	50	28	16—20	—	—
ВК-4	25	32	—	—	—	9,5 (при 275 °C)	6
ВК-13	33	45	—	—	16	12	8
ВК-13М	60	45	35	16	10	—	—

Таблица 1.86. Длительная прочность клеевых соединений дуралюмина на фенолокаучуковых клеях

Марки	Напряжение сдвига, МПа	Время до разрушения, ч
ВК-32-200	14	500
ВК-3	9	1000
ВК-4	13	500
ВК-13	12,5	1000
ВК-13М	11,5	500

Таблица 1.87. Длительная прочность клеевых соединений металлов на клеях ВК-13 и ВК-13М при повышенных температурах

Марки	Склеиваемые материалы	Температура испытания, °С	Напряжение сдвига, МПа	Время до разрушения, ч
ВК-13	Сталь 30ХГСА	250	4,6	1000
			3,0	1500
			2,7	80
		300	1,0	500
ВК-13М	Дуралюмин	200	0,5	1000
			4,3	500

Таблица 1.88. Усталостная прочность при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на фенолокаучуковых клеях при 20 °С

Марки	Максимальное напряжение цикла, МПа		
	при 10 ⁵ циклах	при 10 ⁶ циклах	при 10 ⁷ циклах
ВК-32-200	7,5	5,5	3,7
ВК-3	9,0	8,2	7,5
ВК-4	9,5	8,5	7,5
ВК-13	—	—	10,5
ВК-13М	—	—	8,5

затели длительной прочности фенолокаучуковых конструкционных клеев при 20 °С представлены в табл. 1.86.

При повышенных температурах клеевые соединения на фенолокаучуковых конструкционных клеях сохраняют удовлетворительную длительную прочность, как это можно видеть на примере клеев ВК-32-200, ВК-13 и ВК-13М (табл. 1.87). Данные об усталостной прочности конструкционных клеев приведены в табл. 1.88.

Фенолокаучуковые клеи обладают высокой стойкостью к длительному действию повышенных температур (табл. 1.89—1.93).

По стойкости к действию воды и различных климатических факторов фенолокаучуковые клеи являются лучшими из известных конструкционных клеев [151—155]. Ниже приведены данные о во-

Таблица 1.89. Прочность клеевых соединений стали на клее ВК-13 после старения при повышенных температурах

Условия старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			Прочность при неравномерном отрыве, кН/м		
температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	200 °С	300 °С	20 °С	200 °С	300 °С
200	0	20,7	8,0	—	57	21	—
	1000	21,8	14,2	—	29	8	—
	2000	17,1	11,9	—	18	8	—
	3000	15,5	8,1	—	12	11	—
	5000	8,7	5,6	—	—	—	—
300	0	21,7	—	3,7	43	—	7
	50	14,6	—	6,7	6	—	5
	100	14,1	—	6,2	6	—	5
	500	8,5	—	4,0	3	—	3
	1000	6,3	—	3,0	3	—	2

Таблица 1.90. Термостабильность клеевых соединений дуралюмина на клее ВК-13М при 150 °С

Продолжительность старения, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		Продолжительность старения, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
	20 °С	150 °С		20 °С	150 °С
—	17,6	8,0	10000	15,9	5,0
1000	22,8	7,8	20000	12,5	4,0
3000	18,2	8,8	30000	11,0	4,0
5000	15,0	5,8			

Таблица 1.91. Термостабильность клеевых соединений металлов на клее ВК-32-200

Склеиваемые материалы	Условия старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	150 °С	200 °С	300 °С
Дуралюмин	До старения	5000	18,0	12,0	—	—
		10000	19,0	4,0	—	—
		25000	13,5	8,0	—	—
			10,0	4,0	—	—
Сталь 30ХГСА	До старения		20,0	—	10,0	2,0
		500	26,0	—	14,5	—
		1000	24,0	—	11,0	—
		2000	19,5	—	—	—
	200	3000	12,3	—	—	—
		5000	10,0	—	75	—
		500	8,5	—	—	—
		1000	4,0	—	—	—
	250	300	6,5	—	—	2,0
		500	8,0	—	—	3,0
	300					

Таблица 1.92. Термостабильность клеевых соединений дуралюмина на клее ВК-3

Продолжительность старения при 150 °С, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге×10, МПа		Продолжительность старения при 150 °С, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге×10, МПа	
	20 °С	150 °С		20 °С	150 °С
Исходные данные	247	46	15000	192	101
5000	249	106	20000	217	74
10000	228	77	25000	182	50

Таблица 1.93. Прочность клеевых соединений на клее ВК-13М после старения при повышенных температурах

Склеиваемые материалы	Условия старения		Прочность при неравномерном отрыве, кН/м		
	температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	80 °С	200 °С
Дуралюмин	80	0	42	33	—
		500	48	30	—
		1000	52	32	—
		2000	38	31	—
Сталь	200	0	47	—	14
		500	48	—	13
		1000	48	—	11
		2000	41	—	10

достойности клеевых соединений металлов на фенолокаучуковых клеях:

Уменьшение прочности после
действия воды в течение 30 сут
при 20 °С, %

ВК-32-200	0
ВК-3	15—20
ВК-4	5—7
ВК-13	10—15
ВК-13М	3—10

Десятилетние испытания клеевых соединений на фенолокаучуковых клеях (ВК-3, ВК-32-200) в различных климатических условиях показали, что в течение первых 3—5 лет прочность при сдвиге снизилась на 10—15%, а в последующие годы практически не изменилась. Фенолокаучуковые клеи устойчивы также к действию (в течение 5 сут) бензина, керосина, гидрожидкости, трансформаторного масла и других сред.

Кроме стали и дуралюмина фенолокаучуковые клеи хорошо склеивают также титановые сплавы и стеклотекстолиты (табл. 1.94).

Фенолокаучуковые клеи широко применяются для склеивания сотовых конструкций из металлов и стеклопластиков. Клеевые со-

Таблица 1.94. Прочность клеевых соединений различных

Склеиваемые материалы	Разрушающее			
	БК-32-200		БК-3	
	20 °С	200 °С	20 °С	80 °С
Сталь 30ХГСА	18,0—22,0	7,0—11,0	16,0—24,0	11,5—16,0
Алюминиевый сплав Д16 (зачищенный шкуркой)	16,0—20,0	6,0—9,5	—	—
Алюминиевый сплав Д16 (анодированный с хром-пиковым наполнителем)	15,0—20,0	6,0—9,0	16,0—24,0	11,5—16,0
Титановый сплав	20,0—23,0	7,0—11,0	17,0—20,0	10,5—14,5
Стеклотекстолит*	6,5—9,0	1,5—2,3	6,6—9,0	3,0—6,8

* Разрушение по стеклотекстолиту.

единения сотовой конструкции характеризуются достаточно высокими прочностными показателями (табл. 1.95).

Конструкционные фенолокаучуковые клеи выпускаются также в виде пленок, что позволяет в некоторых случаях существенно упростить технологию склеивания и обеспечить высокую надежность клеевого соединения [104]. Прочностные характеристики жидких и пленочных клеев практически одинаковы [18].

К фенолокаучуковым клеям следует отнести однокомпонентный клей марки ПФК-19 [158] для склеивания при нагревании (125—130 °С) металлов и неметаллических материалов. Однокомпонентный фенолокаучуковый клей КЛФ-250 предназначен для работы при 250 °С [158].

Повышенную прочность клеевых соединений алюминиевой фольги при изготовлении сотового заполнителя обеспечивает фено-

Таблица 1.95. Прочность клеевых соединений обшивки из сплава Д16 с сотовым заполнителем из фольги толщиной 0,05 мм (размер ячейки 5 мм) на клее БК-4

Материал сотового заполнителя	Условия испытаний	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	Разрушение по фольге, %	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	Разрушение по фольге, %
		при 20 °С		при 275 °С	
Фольга из алюминиевого сплава АМг	Исходные данные	3,0	75	1,7	60
	После выдержки в течение 50 ч при 275 °С	2,1	73	1,2	53
Фольга из спеченного алюминиевого сплава	Исходные данные	3,0	40	1,8	Разрушение по клею То же
	После выдержки в течение 50 ч при 275 °С	1,8	Разрушение по клею	1,4	

материалов на фенолокаучуковых клеях

напряжение при сдвиге, МПа

БК-4			БК-13			БК-13М		
20 °С	275 °С	300 °С	20 °С	250 °С	300 °С	20 °С	80 °С	200 °С
17,5	7,0	5,5—6,5	20,0	7,0	4,5	23,0	17,0	7,0
14,5	—	4,3	20,0	7,3	4,4	22,0	16,0	5,5
—	—	—	19,0	6,8	4,0	21,0	16,0	4,5
15,5	5,5	—	23,3	7,5	6,0	25,1	17,1	8,0
12,5	2,5	—	11,7	3,2	3,1	8,8	7,5	3,6

локаучуковая композиция, модифицированная резорциновой смолой ГР [159].

Известны термостойкие фенолокаучуковые клеи на основе олигомеров фенола, содержащих винилацетиленовые радикалы [160].

За рубежом известны жидкие и пленочные фенолокаучуковые клеи фирм «Minnesota, Mining Manufacturing Co.» (AF-6, AF-32, 5930), «B. F. Goodrich Co.» (Пластик 608, 666), «Goodyear Tire and Rubber Co.» (Плиобонд Н. Т.) «Crysler Corp.» (Сайклвелд К-83, Н-2, Н-21), «American Cyanamid Corp.» (BR-200, 208, FM-238), «Narmco» (Метлбонд 402, 4021, 4041, 2105, 308, 304, 305) и др. [6]. Точные составы клеевых композиций, как правило, не опубликованы. Ниже в качестве примера приведен состав клея этого типа [6, 16, 161—168]:

Количество, масс. ч.		Количество, масс. ч.	
Бутадиен-нитрильный каучук (около 30% акрилонитрила)	100	Оксид цинка	5
Фенолоформальдегидный олигомер (новолачный)	75—200	Сера	1,3
Фенолоформальдегидный олигомер (резольный)	0—200	Ускоритель	0,5—1,0
		Антистаритель	0—5
		Стеариновая кислота	0—1
		Сажа	0—50
		Наполнитель	0—100
		Пластификатор	0—10
		Растворитель	20—50%
		(от массы компонентов)	

Склеивание клеем такого состава производится в течение 20—120 мин при 150—200 °С и давлении 0,35—1,0 МПа.

Данные о прочности клеевых соединений металлов при сдвиге на зарубежных фенолокаучуковых клеях приведены в табл. 1.96.

Большинство зарубежных пленочных клеев применяется с подслоем-грунтом (праймер), обеспечивающим защиту при транспортировке и хранении от повреждения и коррозии металлических деталей, подготовленных для склеивания. Кроме того, применение

Таблица 1.96. Прочность клеевых соединений алюминиевых сплавов на зарубежных конструкционных фенолокаучуковых клеях

Марки	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	20 °С	80 °С	150 °С	200 °С
AF-6	23,0	7,8	6,2	—
AF-32	22,5	14,1	9,5	—
Метлбонд 4041	20,7	10,7	9,5	9,0

Таблица 1.97. Режимы отверждения и свойства клеевых соединений на зарубежных фенолокаучуковых пленочных клеях

Показатели	Метлбонд 303	FM-238	Метлбонд 402
Режим отверждения			
температура, °С	165	177	162
продолжительность, ч	45 мин	1	1
давление, МПа	0,28	0,28	0,7
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
при —55 °С	38,0	29,0*	23,1**
при 20 °С	20,5	28,8	31,5
при 80 °С	11,3	19,8	22,5
Прочность при отдире Т-образных образцов, кН/м			
при —55 °С	—	0,75	4,1
при 20 °С	—	8,1	10,8
при 80 °С	—	4,1	—
при 162 °С	—	3,3	—

* При 162 °С — 9,8 МПа.

** При 138 °С — 15,4 МПа.

грунтов во многих случаях позволяет улучшить качество клеевого соединения. Характеристики некоторых пленочных клеев приведены в табл. 1.97.

Заслуживает внимания возможность значительного повышения прочностных свойств клеевой композиции на основе новолачного олигомера (отвердитель гексаметиленetetрамин) и бутадиен-нитрильного каучука (с высоким содержанием акрилонитрила) путем введения в состав клея 0,3% (масс.) 30%-ного ацетонового раствора γ -аминопропилтриэтоксисилана или γ -глицидоксипропилтриметоксипропилсилана [6].

Клеи на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных поливинилацетатами

Среди конструкционных клеев для склеивания металлов, пластмасс и других неметаллических материалов заметное место занимают фенолополивинилацетальные композиции. На клеящие свойства таких композиций прежде всего влияет природа ацетала,

С увеличением числа углеродных атомов в ацетальной группе снижается теплостойкость клеевого соединения.

На прочность клеевых соединений существенно влияет соотношение между фенолоформальдегидным олигомером и поливинилацеталем. Так, с увеличением содержания поливинилформаль возрастает прочность клеевых соединений при низких температурах и снижается их теплостойкость. На прочность клеевых соединений, выполненных фенолополивинилформальным клеем (соотношение компонентов 1 : 1), большое влияние оказывает также содержание функциональных групп в ацетале. С увеличением содержания гидроксильных групп и уменьшением содержания формальных групп в ацетале до определенного значения прочность при сдвиге возрастает.

При совмещении фенолоформальдегидных олигомеров с поливинилацеталами происходит химическое взаимодействие между функциональными группами компонентов, в результате которого образуются продукты довольно сложного состава [169—171].

Фенолополивинилацетальные клеевые композиции представляют собой растворы фенолоформальдегидных олигомеров, совмещенные с ацеталами поливинилового спирта в общем растворителе. Наиболее широко известны клеи БФ-2, БФ-4, БФР-2, БФР-4 [182, 183], ВС-10Т, ВС-350, основные характеристики которых приведены в табл. 1.98.

Прочность клеевых соединений на клеях БФ-2 и БФ-4 зависит от температуры отверждения: с повышением температуры отверждения прочность клеевого соединения увеличивается [172]. При температуре отверждения 160—175 °С получают соединения с максимальной прочностью, выше 175 °С происходит резкое ее снижение.

Клеевые соединения на клеях БФ имеют ограниченную теплостойкость [173]. При 60 °С наблюдается значительное снижение прочности клеевых соединений при испытаниях на сдвиг (рис. 1.45) и равномерный отрыв (рис. 1.46).

Дополнительное нагревание клеевых соединений приводит к повышению их прочности. При длительном нагревании клеевых соединений при повышенных температурах увеличивается также их теплостойкость. Клеевые соединения на клеях БФ-2 и БФ-4 устойчивы к перепадам температур от —60 до +60 °С. Прочность клеевых соединений при неравномерном отрыве составляет при 20 °С 28 кН/м [174]. Длительная прочность и выносливость клеевых соединений металлов на клее БФ-2 относительно невысока [175]:

Дуралюмин Сталь 30ХГСА

Длительная прочность при сдвиге, МПа		
1500 ч при 22 °С	6,3	7,5
300 ч при 60 °С	1,3	1,3
Предел выносливости при сдвиге при 20 °С, МПа		
	2,9	6,5

Таблица 1.98. Основные свойства фенолополивинилацетальных клеев

Марки	Основные компоненты	Концентрация, %	Вязкость по ВЗ-1 при 20 °С, с	Режим отверждения			Максимальная рабочая температура, °С	Назначение
				температура, °С	продолжительность, ч	давление, МПа		
ВФ-2	Резольный олигомер (1 масс. ч.), поливинилбутираль (1 масс. ч.), этиловый спирт	14—17	30—60	140—175	1	0,8—2,0	60	Склеивание металлов, пластмасс, керамики и других материалов
БФ-4	Резольный олигомер (1 масс. ч.), поливинилбутираль (5,7 масс. ч.), этиловый спирт	10—13	30—60	140—175	1	0,8—2,0	60	Склеивание термопластичных материалов
БФР-2	Резольный олигомер, поливинилбутиральфурфураль, этиловый спирт	14—18	Не более 90	150—180	1—2	1—2	200	Склеивание металлов, пластмасс и изготовление печатных схем в производстве фольгированных материалов
БФР-4	Резольный олигомер, поливинилбутиральфурфураль (пониженное содержание), этиловый спирт	10—14	40—80	150—170	2	1—2	150—170	То же
ВС-10Т	Резольный олигомер, поливинилформальдегидаль, алкоксисилан, смесь органических растворителей			180	2	0,06—0,2		Склеивание металлов и неметаллических материалов, приклеивание тормозных накладок к дискам сцепления
ВС-350	Фенолформальдегидфурфурольный олигомер, поливинилформальдегидаль, алкоксисилан, смесь органических растворителей	25—35	50—120	180	2	0,06—0,2	Кратковременно до 350	Склеивание различных неметаллических материалов с рабочей температурой до 350 °С

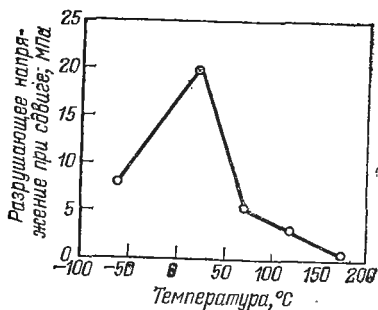


Рис. 1.45. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на клее БФ-2 от температуры.

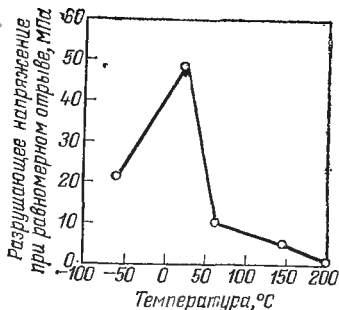


Рис. 1.46. Зависимость прочности при равномерном отрыве клеевых соединений дуралюмина на клее БФ-2 от температуры.

Соединения на клеях БФ обладают удовлетворительной водостойкостью. Прочность при сдвиге снижается после действия воды в течение 30 сут (для клея БФ-2), после чего не изменяется в течение 7 мес. Клеевые соединения на клее БФ-4 менее водостойки; уменьшившиеся водостойкости продолжается в течение 70 сут и достигает 42%, после чего в течение 7 мес. дальнейшего снижения водостойкости не наблюдается. После пребывания клеевых соединений в атмосферных условиях в течение 7 лет их прочность снижается на 60%. Клеевые соединения устойчивы к действию бензина, масла и антифризов, удовлетворительно выдерживают охлаждение до температуры жидкого гелия [176].

Данные о прочности клеевых соединений на клеях БФР-2 и БФР-4 приведены на рис. 1.47 [177]. Прочность клеевых соединений на этих клеях сохраняется на вполне удовлетворительном уровне после выдержки в течение 1 года в атмосферных условиях Московской области и Батуми.

Данные о прочности клеевых соединений на клее ВС-10Т приведены на рис. 1.48 и 1.49 и в табл. 1.99. Прочность клеевых соединений стали на этом клее при испытании на неравномерный отрыв при 20 °C составляет 11 кН/м, при 150 °C — 16 кН/м. Клеевые соединения отличаются высокими показателями длитель-

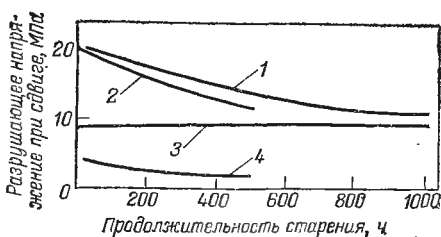


Рис. 1.47. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клеях БФР-2 (1, 3) и БФР-4 (2, 4) от продолжительности старения при 200 °C [температуры испытания 20 (1, 2) и 200 °C (3, 4)].

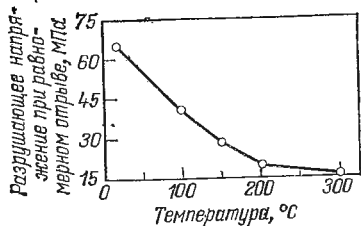
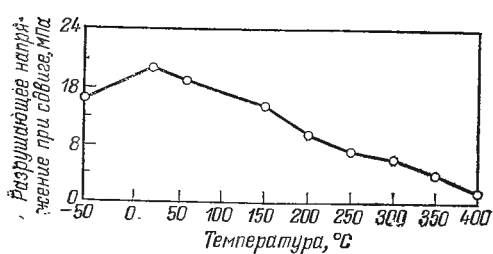


Рис. 1.48. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клею ВС-10Т от температуры.

Рис. 1.49. Зависимость прочности при равномерном отрыве клеевых соединений стали на клею ВС-10Т от температуры.

ной прочности, выносливости и термостабильности. Прочность при сдвиге клеевых соединений стали на клею ВС-10Т после выдержки при 200 °C в течение 200 ч составляет 18,1 МПа.

Клеевые соединения на клею ВС-10Т отличаются высокой водостойкостью к действию масла, керосина и бензина. Клеевые пленки характеризуются удовлетворительными диэлектрическими свойствами [179].

Прочность при сдвиге клеевых соединений на клею ВС-350 близка к прочности клеевых соединений на клею ВС-10Т, а показатели прочности при равномерном отрыве и длительной прочности при повышенных температурах — выше. Соединения выдерживают нагревание в течение 200 ч при 200 °C и кратковременное (5 ч) при 350 °C (табл. 1.100). Они достаточно водостойки.

Т а б л и ц а 1.99. Прочность при сдвиге клеевых соединений различных материалов на клею ВС-10Т

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	20 °C	150 °C	300 °C
Сталь 3+сталь 3	18,5	14,0	6,0
Алюминиевый сплав Д16+алюминиевый сплав Д16	13,0	10,0	4,0
Стеклотекстолит ВФТ-С + сталь 30ХГСА	16,0	10,0	5,8

Т а б л и ц а 1.100. Прочность при сдвиге клеевых соединений стали на клею ВС-350 после выдержки при повышенных температурах

Температура, °С	Продолжительность выдержки, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
		20 °С	200 °С	350 °С
Исходные данные		18,4	10,9	6,8
200	200	13,9	10,9	6,8
350	3	—	—	6,9
350	5	5,9	5,9	6,8

Таблица 1.101. Режимы отверждения и свойства клеевых соединений на зарубежных (США) фенолополивинилацетальных пленочных клеях

Показатели	М-47, тип II (армированная пленка)	Ридакс 775 (неармированная пленка)	Нармтэйп 105 (армированная пленка)
Режим отверждения			
температура, °С	177	150	150
продолжительность, ч	2	0,5	0,5
давление, МПа	1,4	0,7	0,07—0,2
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
при —55 °С	21,7	25,2	14,0
при 20 °С	34,3	28,0	19,6
при 82 °С	35,7	12,6	7,7
при 120 °С	21,0	—	—
Прочность при отдиरे Т-образных соединений, кН/м			
при —55 °С	—	—	2,0
при 20 °С	—	6,3	2,2
при 80 °С	—	—	1,5

Кроме описанных выше композиций известны модифицированные фенолополивинилацетальные клеи ФА-24 [180], ВС-10М [181] и ВС-10ТМ. Последний представляет собой комбинацию клеев ВС-10Т и ВИАМ Ф-9 и предназначается для склеивания конструкций из теплостойкого органического стекла и приклеивания к нему синтетической ткани [18].

Известен пленочный клей на основе фенольного олигомера и поливинилацетала, который обеспечивает прочность клеевых соединений при сдвиге до 32,3 МПа [178].

За рубежом фенолополивинилацетальные клеи выпускаются фирмами «Bloomington» (FM-47), «Ciba-Geigy» (Ридакс 775, 775 RN), и «Narmco» (Нармтэйп 105). Их свойства приведены в табл. 1.101. Клеи выпускаются в виде пленок и не требуют применения подслоя.

Известны также зарубежные композиции на основе фенолоальдегидных олигомеров и поливинилацеталей — Хидакс 1033, Ридакс 64 и др. [6, 104].

Клеи на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных элементоорганическими соединениями

К клеям на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных элементоорганическими соединениями, относятся композиции ВК-8 [136], ВК-18 [137], ВК-18М [138] и ФФК [190]. Режимы отверждения этих клеев и свойства клеевых соединений на их основе приведены в табл. 1.102. Зависимости разрушающего напряжения при сдвиге от температуры для клеевых соединений стали показаны на рис. 1.50 и 1.51.

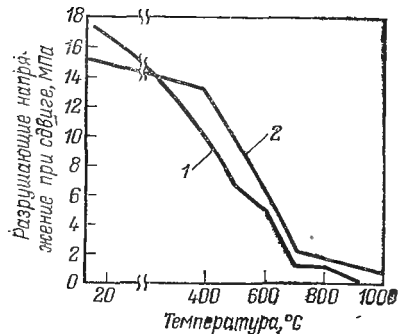


Рис. 1.50. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений стали на клеях ВК-18 (1) и ВК-18М (2) от температуры.

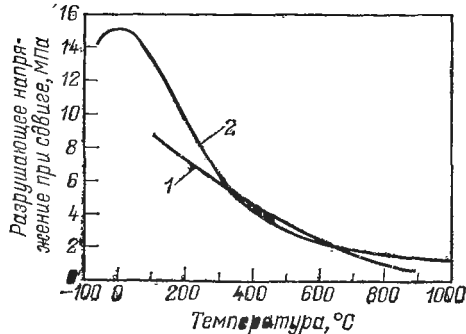


Рис. 1.51. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений стали на клеях ФФК (1) и ВК-8 (2) от температуры.

Более подробно свойства модифицированных элементоорганическими соединениями фенолоформальдегидных клеев изучены на примере клея ВК-18, клеевые соединения которого характеризуются (по сравнению с другими клеями этого типа) повышенной прочностью при неравномерном отрыве — 250 мН/м. Длительная прочность клеевых соединений также высока. Данные о длительной прочности, а также о вибростойкости клеевых соединений на клее ВК-18 приведены в табл. 1.103. Клеевые соединения способны длительно работать при температурах до 250 °C и коротко временно — до 600 °C.

После хранения в течение одного года в складских условиях и в условиях тропического климата прочность при сдвиге клеевых соединений стали на клее ВК-18 при 400 °C составляет 8,0—9,5 МПа. Влияние различных факторов на прочность соединений показано в табл. 1.104.

Клей ВК-18 применяют для соединения стали, титановых и алюминиевых сплавов, а также стеклопластиков (табл. 1.105). Сотовые конструкции на клее ВК-18 обладают высокой прочностью при температурах до 500 °C. Разрушающее напряжение при равномерном отрыве соединений сотовой конструкции составляет 5,5 МПа при 20 °C, 2,2 МПа при 300 °C и 1,5 МПа при 500 °C.

За рубежом также выпускаются клеи, основу которых составляют модифицированные элементоорганическими соединениями фенолоформальдегидные олигомеры, например клей SC-1013 (фирмы «Dow Corning», США). Клей содержит соединения мышьяка и алюминиевый порошок в качестве наполнителя [142]; может быть армирован стеклянной тканью. Клей отверждается при 150 °C и давлении 0,175 МПа в течение 2 ч. Клеевые соедине-

Таблица 1.102. Режимы отверждения и свойства клеевых соединений на клеях на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных элементоорганическими соединениями

Марки	Состав	Режим отверждения			Прочность клеевых соединений стали при 20 °С			Назначение
		темпе- ратура, °С	продол- житель- ность, ч	давление, МПа	при сдвиге, МПа	при равномер- ном отрыве, МПа	при неравно- мерном отрыве, кН/м	
ВК-8	Фенолокремнийорганический олигомер, модифицированный каучуком, асбест	200	3	0,3—0,8	15,5	21,4	15	Склеивание стеклотекстолитов, графита и теплозащитных материалов, работающих кратковременно до 1000 °С
ВК-18	Фенолокремнийорганический олигомер, модифицированный титансодержащим соединением, алюминиевый порошок	180	3	0,03—0,2	16,5— 17,0	30	25	Склеивание закрытых и сотовых конструкций, работающих при 500 °С
ВК-18М	То же, но с добавлением стабилизатора	200	3	0,03—0,2	15,0	—	—	Склеивание металлов, работающих в течение 2000 ч при 400 °С, 500 ч при 600 °С и кратковременно до 900 °С
ФФК	Фенолокремнийорганический олигомер, отвердитель и наполнитель	100	4	0,5—1,0	Более 10,0	—	—	Склеивание металлов и неметаллических материалов, работающих кратковременно при 1000 °С

**Таблица 1.103. Длительная прочность и вибропрочность
клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-18**

Длительная прочность			Вибропрочность		
температура испытания, °С	напряжение сдвига, МПа	время до разрушения, ч	температура испытания, °С	напряжение сдвига, МПа	число циклов до разрушения*
20	14	500	20	10	10 ⁴
200	9	215		8	10 ⁵
	8	278		6,5	10 ⁶
				5,5	10 ^{7**}
400	5	0,67		8,7	10 ⁴
	3	2	200	7,2	10 ⁵
				6,0	10 ⁶
				5,0	10 ^{7**}

* Разрушение во всех случаях когезионное.

** Образцы не разрушились.

**Таблица 1.104. Влияние различных факторов на прочность
клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-18**

Воздействующий фактор	Продолжитель- ность воздействия, сут	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
		20 °С	400 °С	20 °С	400 °С
		в исходном состоянии		после воздействия	
Вода	30	16,7	7,5	14,5	8,3
Циклическое воздействие температур от -60 до +250 °С	15 циклов	16,5	7,5	14,0	5,5
Тропический климат	30	16,7	6,6	13,0	6,5
Бензин	5	17,9	6,0	15,0	6,1
Ацетон	5	16,4	6,0	15,0	6,1
Топливо Т-1	5	16,4	7,1	13,9	6,6
Масло МК-8	5	16,4	7,1	15,7	6,5

**Таблица 1.105. Прочность клеевых соединений различных материалов
на клее ВК-18**

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа					Разрушающее напряжение при равномер- ном отрыве, МПа	
	20 °С	350 °С	400 °С	500 °С	600 °С	20 °С	300 °С
Сталь 30ХГСА	17,0	11,5	9,5	6,5	4,5	30	10,5
Нержавеющая сталь 1Х18Н9Т	16,5	10,5	8,4	6,0	4,0	—	—
Титановый сплав ОТ-4	14,0	8,4	7,0	4,5	3,0	29,5	9,8
Алюминиевый сплав Д-19	12,1	7,9 (300 °С)	—	—	—	28,0	9,5
Стеклопластик СК-9ФА	8,7	5,6 (300 °С)	—	—	—	—	—

Таблица 1.106. Режимы отверждения и свойства клеевых соединений на резорциноформальдегидных клеях

Марки	Основные компоненты	Режим отверждения			Прочность клеевых соединений		Назначение
		темпе- ратура, °С	про- должн- тель- ность, ч	давление	склеиваемые материалы	разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа	
ФР-12	Резорциновый олигомер ФР-12, параформальдегид (отвердитель), древесная мука	15—25	24—72	Контактное	Древесина дуба	Не менее 13	Склеивание древесины различных пород
ФРАМ-30*	Модифицированный фторкаучуком резорциновый олигомер и отвердитель	150—180	2—4	0,5—1,0 МПа	Дуралюмин Фторопласт-4	22—35 5,9—9,5	Склеивание металлов и химически обработанного фторопласта-4
ДТ-1	Алкилрезорциновый олигомер ДФК-1А, низковязкий тиокол НВБ-2, формалин и маршалит (наполнитель)	10—25	24—48	Контактное	Сталь Стеклопластик Асбестоцемент	8,5 7,0 4,5	Склеивание древесины, асбестоцемента, стеклопластиков, стали
ДТ-3	То же, с повышенным в 2,5 раза содержанием низковязкого тиокола НВБ-2	10—25	24—48	Контактное	Сталь Асбестоцемент	4,2 3,5	То же

* Выпускается и в виде пленки (толщиной 0,16—0,7 мм) и применяется с подслоем из жидкого клея.

ния нержавеющей стали на этом клее имеют следующие показатели разрушающего напряжения при сдвиге при 20 °С (в МПа):

В исходном состоянии	19,0
После старения в течение 1 ч	
при 370 °С	9,5
при 480 °С	5,5
при 540 °С	3,5

РЕЗОРЦИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ КЛЕИ

Клеевые композиции на основе резорциноформальдегидных олигомеров благодаря их способности отверждаться не только в присутствии кислых, но и щелочных отвердителей, а также формалина и параформальдегида представляют особый интерес, так как при склеивании древесных материалов исключается опасность гидролиза. Назначение клеев — склеивание без нагревания и при нагревании металлов, каучука и других неметаллических материалов. Клеевые системы могут содержать модифицирующие добавки — поливинилацетаты, полисульфиды, капролактамы и др. [153, 184—186]. Кроме резорциноформальдегидных олигомеров клеи могут содержать так называемые дифенольные смолы (ДФК) — продукты переработки эстонских горючих сланцев, содержащих двухатомные фенолы [185—187].

Наибольшее применение нашли клеи марок ФР-12, ФРАМ-30, а также композиции ДТ-1 и ДТ-2 на основе смол ДФК [187], свойства и режимы отверждения которых приводятся в табл. 1.106.

Представляют интерес резорциноформальдегидные клеи РАФ-10 (для склеивания фенопластов) [184—185], ФЭН-1 для склеивания резины с металлами [185] и др. [188, 189].

За рубежом известен резорциновый клей Аэродукс [185] (фирмы «Ciba»), применяемый для склеивания древесины и обладающий хорошей стойкостью к действию холодной и кипящей воды.

КАРБАМИДО- И МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ КЛЕИ

Карбамидоформальдегидные клеи являются наиболее распространенными клеями для склеивания древесных материалов. Преимущества этих клеев перед фенолоформальдегидными — их бесцветность, светостойкость и меньшая токсичность. Вместе с тем карбамидоформальдегидные клеи менее водостойки и клеевые соединения на их основе менее прочны.

В качестве отвердителей карбамидных клеев используются вещества кислого характера — щавелевая и молочная кислоты, контакт Петрова, а также аммониевые соли сильных кислот. Скорость отверждения зависит от природы отвердителя, его количества и температуры отверждения. При рН=6—5,5 клеи отверждаются при повышенной температуре, при рН=3—5 — при комнатной.

Таблица 1.107. Свойства карбамидоформальдегидных клеевых олигомеров

Показатели	МФ-17	МФ	М-4	М-60	М-70	МФСМ	УКС	УСт	У	М-19-62	ММС*
Концентрация, %	Не менее 70	Не менее 65	55—60	57—63	67—70	60—70	Не менее 70	60—65	65—70	60—70	60±2
Коэффициент рефракции	1,475—1,500	1,465—1,468	1,440—1,450	1,448—1,452	1,470—1,475	1,450—1,475	—	—	—	1,456—1,480	—
Концентрация водородных ионов (рН)	7,0—8,5	7,0—8,5	5,5—6,5	7,0—8,0	6,0—7,0	7,2—8,0	7,5—9,0	7,0—8,0	7,0—8,0	7,2—8,0	6,7—7,5
Вязкость по ВЗ-1, с	40—100	35—100	—	—	—	—	40—100	—	—	—	—
по ВЗ-4, с	—	—	40—60	25—210	60—300	20—240	—	20—300	60—300	20—300	90—240
Содержание свободного формальдегида, %	Не более 3,0	Не более 3,0	1,0—1,5	Не более 1,5	Не более 3,0	0,8—1,2	Не более 1,2	Не более 1,2	Не более 3,1	Не более 0,016**	0,5—1,5
Жизнеспособность с 1% хлористого аммония, ч	24—48	2—15	2,4	8—24	0,5—2,0	10—30	Не менее 10	При 20 °С не менее 8 ч	При 20 °С 0,5—3,0	8—24	—
Продолжительность отверждения с 1% хлористого аммония при 100 °С, с	90—12,0	60—100	55—60	50—65	20—50	55—90	60—100	40—100	—	50—70	—
Срок хранения, мес.	4	2	14—30 сут	2	3—4	1—2	2	4	2	3	3—4

* Карбамидомеламниформальдегидный олигомер.

** Отнесено к 1% сухого остатка.

Таблица 1.108. Состав и свойства карбамидоформальдегидных клеев

Марки	Карба-мидофор-мальде-гидная смола	Отвердитель		Жизне-способ-ность, ч	Назначение
		название	коли-чество, масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера		
К-17	МФ-17*	Щавелевая кис-лота	7,5—22,0	3—5	Для склеивания древе-сины и фанеры на хо-лоду и при нагревании
		Хлористый ам-моний	1,0—1,2	24—48	
МФ	МФ	То же	1,0	2—15	То же
М-4	М-4		0,5—1,0	2—4	Для склеивания древе-сины на холоду и при нагревании
М-60	М-60	»	0,5—1,0	2,8	То же
М-70	М-70	»	0,5—1,0	0,5—2,0	»
МФСМ	МФСМ	»	1,0	10—30	Для склеивания древе-сины и фанеры при на-гревании
ММС	ММС	»	0,5—1,0	5—10	Для склеивания древе-сины при нагревании (100—140 °С) и на хо-лоду

* В качестве наполнителя применена древесная мука в количестве 8—10% от массы олигомера.

Для устранения усадки, внутренних напряжений и растрескивания в процессе отверждения клеев в состав композиций вводят наполнители (древесную муку, крахмал, декстрин, а также некото-рые минеральные вещества) и пластификаторы, в частности много-атомные спирты [123].

Отечественная промышленность производит большое число карбамидных смол и клеев для нужд деревообрабатывающей и строительной промышленности. Свойства карбамидных клеевых олигомеров и режимы отверждения клеев приведены в табл. 1.107—1.109.

Прочность клеевых соединений фанеры (при скалывании) на карбамидных клеях составляет 1,5—4,0 МПа. После выдержки склеенных образцов в воде (24 ч) прочность снижается на 20—30%. Склеивание при нагревании благоприятно влияет на проч-ность и водостойкость клеевых соединений.

Известны и весьма перспективны порошкообразные карбамид-ные олигомеры, которые удобнее транспортировать, технология изготовления клеев на их основе проще. Порошкообразные олиго-меры получают путем распыления жидкого олигомера и последую-щей сушки мельчайших частиц в атмосфере горячего воздуха или топочных газов. Для получения клея порошок растворяют в воде, вводят отвердитель и иногда для увеличения жизнеспособности добавляют небольшие количества спирта. Порошкообразные клеи

Таблица 1.109. Режимы склеивания карбамидоформальдегидными клеями

Условия склеивания	Клей К-17		Клей М-60	
	склеивание при комнатной температуре	склеивание при нагревании	склеивание при комнатной температуре	склеивание при нагревании
Температура помещения и склеиваемой древесины, °С	20—25	14—25	15—25	20—25
Вязкость клеевого раствора, Е (по Энглеру)	40—90	20—40	20—70	20—70
Расход клея, г/м ²	250—400	200—300	200—250	100—110
Время от момента нанесения клея до прессования, мин	Не более 20	—	—	—
Давление, МПа	0,3—0,5	0,5—0,8	0,4—0,6	1,2—1,4
Температура плит пресса, °С	—	90—100	20—25	115—120
Выдержка				
под давлением, мин	180—360	10—12	240—300	5—6
после снятия давления, ч	12—24	До полного склеивания	10—25	3—4

могут быть получены на основе карбамидоформальдегидных олигомеров марок М-48 и М-70; прочность при скалывании клеевого соединения в сухом состоянии составляет 2,1—2,2 МПа; после выдержки в холодной воде (24 ч) ее снижения не наблюдается.

При склеивании древесины используют вспененные карбамидоформальдегидные олигомеры, имеющие в 3—4 раза больший объем, что позволяет значительно снизить расход клеев. Для повышения стабильности вспененных карбамидоформальдегидных олигомеров в их состав вводят поверхностно-активные вещества. Наиболее распространенным способом получения вспененных олигомеров является «взбивание» жидкого олигомера с помощью механических приспособлений. Для изготовления вспененных клеев применяют олигомер МФ-17 и др. Его вспенивают механическим взбалтывателем или путем продувки воздуха с применением в качестве вспенивающего агента альбумина крови (0,2—1,0% от массы олигомера) или других поверхностно-активных веществ.

Описаны карбамидные клеи с пониженной токсичностью марок КС-68М, СК-75 и КВС [144].

Для модификации карбамидных смол с целью придания им эластичности могут быть использованы каучуковые латексы, полиметилметакрилатный латекс и поливинилацетатная эмульсия [191]. Наиболее высокие показатели эластичности, прочности и водостойкости получены при совмещении карбамидных смол с каучуковыми латексами, например с ДММА-65-ИГП (сополимер бутадиена и метилметакрилата). В табл. 1.110 приведены показатели

**Таблица 1.110. Прочность и эластичность клевых пленок
на основе карбамидолатексных клеев**

Компоненты клея]	Соотношение, масс. ч	Разрушающее напряжение пленки при растяжении, МПа	Эластичность (удлинение) пленки, мм
Олигомер МФ	—	0,1	0
Олигомер МФ и латекс	60:40	1,2	7,0
ДММА-65-1ГП	70:30	1,4	7,0
	80:20	0,7	2,8
Олигомер МФ и латекс МХ-30	60:40	1,1	4,2
	70:30	1,25	5,0
	80:20	0,3	1,2

прочности и эластичности клеевой пленки при различном соотношении олигомера и латексов. Температура отверждения 60 °С, продолжительность выдержки в прессе 10 мин. Как видно из таблицы, оптимальное соотношение смолы и латекса 70 : 30. С уменьшением содержания латекса снижаются эластичность и прочность пленки.

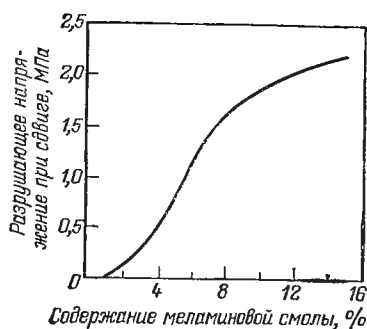
Карбамидолатексные клеи состоят из трех компонентов — 70 масс. ч. олигомера, 30 масс. ч. латекса и отвердителя. Для приготовления клея горячего отверждения в качестве отвердителя используют хлорид аммония (1 масс. ч.), для клея холодного отверждения — 10%-ный раствор щавелевой кислоты (5—10 масс. ч.). При раздельном нанесении на склеиваемые поверхности олигомера и отвердителя применяют 5%-ный раствор щавелевой кислоты.

Карбамидолатексные клеи используют для склеивания различных неметаллических материалов. Установлен следующий оптимальный режим склеивания: выдержка в прессе 10—15 мин при 60±5 °С, 6—10 мин при 100±5 °С и 3—5 мин при 115±5 °С.

За рубежом известны жидкие и порошкообразные карбамидные клеи марок Каурит, Аэролит, Мелокол и др. Они предназначены преимущественно для склеивания древесных материалов. Для склеивания клеем Каурит при нагревании применяют отвердитель, состоящий из хлорида аммония (8 масс. ч.), 25%-ного аммиака (27 масс. ч.) и карбамида (45 масс. ч.); 10 масс. ч. этого отвердителя добавляют в 100 масс. ч. жидкого клея Каурит. Клеевые соединения на этих композициях характеризуются низкой водостойкостью. Для улучшения водостойкости рекомендуется отвердитель, состоящий из 90 масс. ч. резорцина и 10 масс. ч. хлорида аммония. Такой отвердитель вводят в клей в количестве от 10 до 25 масс. ч. на 100 масс. ч. жидкого клея Каурит.

При склеивании древесины клеями Каурит без нагревания на одну из склеиваемых поверхностей наносят раствор, состоящий из 15 масс. ч. хлорида аммония, 78 масс. ч. воды, 6 масс. ч. этилового спирта, и сушат при 20 °С. На другую склеиваемую поверхность наносят клей Каурит, обе поверхности соединяют и немед-

Рис. 1.52. Влияние содержания добавляемой к карбамидоформальдегидному клею меламиновой смолы на прочность при сдвиге клеевого соединения фанеры после выдержки в кипящей воде в течение 3 ч (отвержденные клеи при 115 °С в течение 10 мин).



ленно запрессовывают при 10—25 °С. При температуре ниже 6 °С склеивания не происходит.

Зарубежные клеи по своим свойствам близки к описанным выше отечественным клеям.

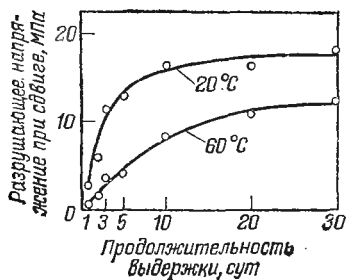
Меламиноформальдегидные клеи, применяющиеся для склеивания различных древесных материалов, характеризуются более высокой водостойкостью по сравнению с карбамидоформальдегидными клеями (рис. 1.52). Превращение продуктов конденсации меламина с формальдегидом в неплавкие и нерастворимые продукты происходит в нейтральной среде при температурах около 140 °С. Введение кислых агентов позволяет значительно снизить температуру отверждения.

Известны комбинированные карбамидомеламиноформальдегидные олигомеры, обладающие повышенной водостойкостью, в частности олигомер ММС, содержащий $60 \pm 2\%$ сухих веществ. Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 составляет 1,5—4,0 мин; $pH=6,7-7,5$. Олигомер содержит 0,5—1,5% свободного формальдегида, срок хранения при 20 °С 3—4 мес.

Эти клеи предназначены для получения методом горячего прессования изделий из древесины с повышенной водостойкостью. При склеивании строительных конструкций из древесины может быть использовано нагревание в поле токов высокой частоты. Температура склеивания олигомером ММС составляет 100—140 °С. При склеивании без нагревания добавляют хлорид аммония в количестве 0,5—1,0% от массы олигомера. Карбамидомеламиновые клеи (например, на основе олигомера НИИФ-ММ-П) могут выпускаться и в виде пленок [18].

За рубежом различные меламиноформальдегидные клеевые олигомеры выпускаются фирмой «American Cyanamid Co.» (США) и «Ciba-Geigy» (Швейцария). На их основе получают порошкообразные клеи, которые могут храниться в течение 6 мес. при температуре ниже 30 °С. Клеи получают, смешивая 100 масс. ч. порошкообразного олигомера с 40 масс. ч. воды. Такой раствор имеет жизнеспособность более 18 ч при 20 °С. Клеи отверждаются с помощью специальных отвердителей. Продолжительность выдержки под давлением составляет 3 ч при 60 °С или 5—6 мин при 100 °С. Клеи обычно применяют в сочетании с карбамидоформальдегидным олигомером.

Рис. 1.53. Зависимость прочности клеевых соединений дуралюмина на клее ПУ-2 от продолжительности выдержки при комнатной температуре над давлением.



КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И ИЗОЦИАНАТОВ

Полиуретановые клеи обладают высокой адгезией к металлам, подавляющему большинству неметаллических материалов и широко применяются в промышленности. Для изготовления клеев применяют чаще всего не полиуретаны, а продукты, являющиеся исходными компонентами для их получения, — изоцианаты и гидроксилсодержащие полифункциональные соединения. Образование полимеров происходит в процессе склеивания.

Исследование влияния на адгезию полиуретанов плотности пространственной сетки полимера и природы субстрата показало, что с увеличением плотности сетки адгезия к металлам возрастает. Характер изменения адгезии во времени зависит от природы субстрата [194].

Полиуретановые клеи имеют ряд преимуществ — они практически универсальны, способны отверждаться при комнатной и повышенной температурах в течение короткого времени при небольших давлениях, обеспечивают высокие прочностные показатели клеевых соединений, длительную прочность, усталостные характеристики, могут эксплуатироваться в различных климатических условиях [192, 193]. Теплостойкость полиуретановых клеевых соединений на клеях, содержащих карборановые группы, достигает 800 °C (кратковременно). К их недостаткам относится токсичность изоцианатов, которая, однако, может быть значительно снижена путем использования блокированных или скрытых изоцианатов.

В качестве исходных компонентов клеев для реакции с изоцианатами используют в основном гидроксилсодержащие полиэфиры и многоатомные спирты. Наряду с изоцианатами применяются также менее токсичные продукты их реакции с многоатомными спиртами, содержащие свободные изоцианатные группы. Наиболее часто используются 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты (ТДИ), полиметиленфенилендиизоцианат и продукты реакции ТДИ с триметилпропаном и другими многоатомными спиртами, например продукт ДГУ [195]. В качестве гидроксилсодержащих соединений в отечественной промышленности применяют полиэфир на основе себациновой кислоты, глицерина и гликоля, а также другие полиэфиры.

За рубежом фирмой «Бауер» (ФРГ) и др. выпускаются различные полиизоцианаты и гидроксилсодержащие полиэфиры, являющиеся компонентами полиуретановых клеевых композиций [18].

К наиболее широко используемым отечественным полиуретановым клеям относятся ПУ-2 [196], ВК-5 [195], 301 [203, 204],

Таблица 1.111. Состав, свойства и режимы отверждения отечественных полиуретановых клеев

Марки	Основные компоненты	Жизнеспособность при 20 °С, ч	Режим отверждения			Максимальная рабочая температура, °С	Разрушающее напряжение клеевого соединения при 20 °С, МПа		Назначение
			температура, °С	продолжительность, ч	давление, °С		при сдвиге	при равномерном отрыве	
ПУ-2	Полиэфир 24К, ТДИ, цемент, ацетон	Не менее 2	20 105±5	24—72 4	0,3	100	20	35	Склеивание металлов и всех неметаллических материалов, включая «инертные» пластики (после обработки поверхности)
ВК-5	Полиэфир 24К, продукт ДГУ, катализатор КСМК и растворитель	5				60	11	21	Склеивание металлов, стеклотекстолитов, пенопластов, работающих при температурах ±60 °С
301	Полиэфир на основе адипиновой кислоты, пропиленгликоля и глицерина и аддукта ТДИ с триметилпропаном	24	20	72	0,4—0,5	80—100	18	29	Склеивание дуралюмина, стали, меди, латуни и пластических масс
ВК-20	Полиуретан, модифицированный карборансодержащим соединением	5—7	150	3	0,03—0,15	500—800	19,7*	—	Склеивание стали, титановых сплавов, латуни и стеклопластиков
ВК-20М	То же, но с добавлением катализатора отверждения	2—4	20 80—90	120 3	0,05—0,15	800—1000	8—10**	—	

* Клеевые соединения дуралюмина.

** Клеевые соединения стали.

**Т а б л и ц а 1.112. Влияние режима отверждения на прочность
клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20М**

Режим отверждения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			Режим отверждения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
темпера- тура, °С	продолжи- тельность	20 °С	30 °С	400 °С	темпера- тура, °С	продолжи- тельность	20 °С	30 °С	400 °С
20	3 сут	5,7	8,3	3,6	80	3 ч	9,9	7,4	3,5
	5 сут	8,2	8,6	3,5		5 ч	10,2	8,6	4,2
	7 сут	8,6	8,3	3,2		3 ч	9,3	8,7	3,5
	10 сут	8,4	7,8	3,5		5 ч	9,2	7,9	3,3

ВК-20, ВК-20М [16], а также клеи ВК-11 [18], вилад 11К [197] и др. (табл. 1.111).

При склеивании полиуретановыми клеями при комнатной температуре наблюдается постепенное увеличение прочности клеевых соединений, и максимальное разрушающее напряжение при сдвиге достигается, в частности для клея ПУ-2, через 20—30 сут (рис. 1.53). Влияние условий отверждения на прочность клеевых соединений стали на клее ВК-20М показано в табл. 1.112.

Изменение прочности при сдвиге и равномерном отрыве от температуры на клеях ПУ-2, ВК-5, 301 и ВК-20М показано на рис. 1.54—1.57. Прочность при неравномерном отрыве клеевых соединений на полиуретановых клеях (в частности, на клее ПУ-2) вполне удовлетворительна:

Температура испытаний, °С	60	20	60
Прочность при неравномерном отрыве, Мн/м	20	43	23

Данные о длительной прочности и выносливости клеевых соединений металлов на клее ПУ-2 приведены в табл. 1.113; длительная

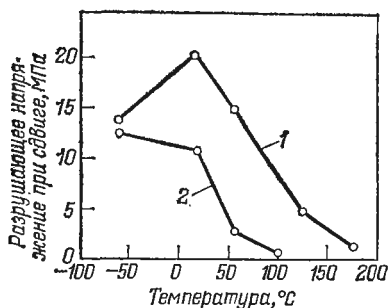


Рис. 1.54. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клеях ПУ-2 (1) и ВК-5 (2) от температуры.

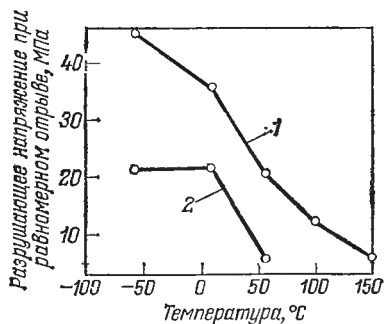


Рис. 1.55. Зависимость прочности при равномерном отрыве клеевых соединений алюминиевого сплава на клеях ПУ-2 (1) и ВК-5 (2) от температуры.

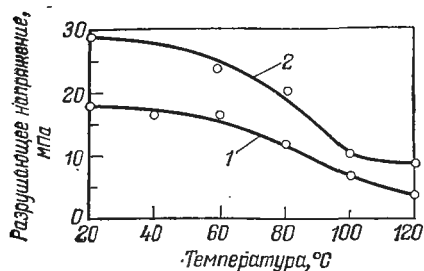


Рис. 1.56. Зависимость прочности клеевых соединений алюминиевого сплава на полиуретановом клее 301 при сдвиге (1) и равномерном отрыве (2) от температуры.

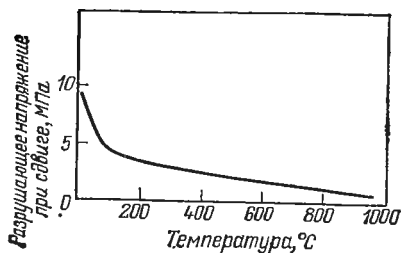


Рис. 1.57. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20М от температуры.

прочность клеевых соединений на клее ВК-20 характеризуется данными, приведенными в табл. 1.114 [198—200]. Данные о термическом старении клеевых соединений металлов приведены в табл. 1.115 и 1.116 [200, 201].

Клеевые соединения на полиуретановых клеях стойки к длительному старению в атмосферных условиях. Прочность клеевых соединений дуралюмина на клее ПУ-2 (отвержденном при нагревании) после старения при 20 °С в течение 10 лет осталась без изменения, а при 60 °С — снизилась на 10%. Прочность клеевых

Таблица 1.113. Длительная прочность и выносливость клеевых соединений металлов на клее ПУ-2

Температура, °С	Дуралюмин		Сталь ЭЯ1Т	
	длительная прочность при сдвиге, МПа	предел выносливости при сдвиге*, МПа	длительная прочность при сдвиге, МПа	предел выносливости при сдвиге, МПа
20	11,5 (1500 ч)	4,0	16,0 (1500 ч)	7,9
60	6,5 (300 ч)	1,5	11,0 (300 ч)	5,5
80	1,5 (300 ч)	1,2	8,0 (300 ч)	4,0
100	0,5 (100 ч)	1,0	4,0 (100 ч)	3,0
120	—	—	2,0 (100 ч)	—

* На базе $6 \cdot 10^7$ циклов.

Таблица 1.114. Длительная прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20

Температура, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа					
	0,1 ч	1 ч	10 ч	10 ² ч	5·10 ² ч	10 ³ ч
20	16,0	15,5	15,0	14,5	14,2	14,0
300	8,5	7,0	6,0	4,5	3,0	3,0
350	6,0	5,0	4,5	3,5	—	—
400	5,5	4,5	3,5	2,5	—	—
550	2,8	2,5	—	—	—	—

Таблица 1.115. Изменение прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на клее ВК-5 в процессе термического старения

Продолжительность старения, ч	Температура старения, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
		20 °С	60 °С
Исходные данные	—	12,0	4,7
500	60	17,4	10,3
1000	60	17,8	11,1
500	100	19,6	11,0

Таблица 1.116. Изменение прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клеях ВК-20 и ВК-20М в процессе термического старения

Марки	Условия старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		Марки	Условия старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
	температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	400 °С		температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	400 °С
ВК-20	Исходные данные	—	19,7	7,0	ВК-20М	Исходные данные	—	7,9	3,0
	400	5	6,1	7,1		400	10	3,6	4,1
		25	4,6	7,3			15	2,5	3,3
		100	5,1	5,2			25	3,0	3,1
		300	5,0	—		500	5	4,2	3,5
		450	4,3	—			10	2,6	3,8
							25	0,3	1,8

соединений, отвержденных при комнатной температуре, в течение первых 3—5 лет уменьшилась на 25%, после чего при температуре испытания 20 °С осталась без изменений, а при 60 °С наблюдалось лишь незначительное снижение.

Клеевые соединения на клее ВК-20М после воздействия воды и условий искусственного тропического климата практически не изменяют своих прочностных характеристик (табл. 1.117).

Данные, характеризующие прочность клеевых соединений различных материалов на полиуретановых клеях, в частности на клее ВК-20, приведены в табл. 1.118.

Кроме клеев, рассмотренных выше, в качестве главным образом клеев вспомогательного назначения используется композиция ВК-11, представляющая собой полиуретан, модифицированный перхлорвинилом [202]. Клей применяется для приклеивания при комнатной температуре павинола и поролонa к дуралюмину, магниевым сплавам и древесным материалам.

Двухкомпонентный клей вилад 11К [197] холодного отверждения рекомендован для склеивания различных пластических масс, металлов и древесины.

Таблица 1.117. Изменение прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20М после выдержки в воде и в камере тропического климата

Продолжительность выдержки, сут	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			Продолжительность выдержки, сут	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	20 °С	300 °С	400 °С		20 °С	300 °С	400 °С
Вода				Камера тропического климата			
Исходные данные	6,7	3,8	3,0	10	12	7,6	3,3
10	6,8	3,8	2,7	20	8,2	6,8	2,9
20	8,3	7,7	2,7	30	12,8	7,9	3,0

Таблица 1.118. Прочность клеевых соединений различных материалов на клее ВК-20

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа								
	-60 °С	20 °С	100 °С	200 °С	300 °С	350 °С	400 °С	500 °С	800 °С
Сталь 30ХГСА	19,8	19,7	16,0	9,2	8,2	8,0	7,0	4,1	1,3
Титановый сплав ОТ-4	—	16,0	—	—	—	6,5	6,0	4,0	0,7
Латунь Л-62	16,7	16,3	15,9	13,3	5,7	4,9	—	1,2	—
Силикатное стекло	—	12,5	—	—	10,8	12,7	8,8	7,1	—

Большое применение в различных отраслях техники находит ответственный клей лейконат, представляющий собой раствор *n,n',n''*-трифенилметантриизоцианата в дихлорэтано. Концентрация триизоцианата 19—21%, срок хранения при 0—20 °С в герметически закрытой посуде — 1,5 года.

Лейконат применяется для приклеивания к дуралюмину, стали, латуни невулканизированных резин из бутадиен-нитрильного, хлоропренового и натурального каучуков с последующей вулканизацией. Склеивание должно производиться при влажности воздуха не более 60%. Перед склеиванием металлические детали опескоструивают, стальные и латунные детали после опескоструивания промывают. На поверхность резины клей не наносят, поверхность металлических деталей покрывают клеем один раз и просушивают в течение 30—40 мин при 18—30 °С или 10—30 мин при 30—45 °С, после чего детали выдерживают в течение 1 ч при комнатной температуре и затем 1 ч при 150 °С. После охлаждения детали дважды покрывают клеем и просушивают в течение 30 мин при 18—30 °С или 10—30 мин при 30—45 °С после нанесения каждого слоя. Затем склеиваемые детали соединяют и подвергают горячей вулканизации в прессе.

Прочность при отслаивании клеевого соединения невулканизированной резины 3826 с металлами после вулканизации в течение 30 мин при 143 °С — не менее 4 МПа. Вулканизированная клеевая пленка обладает стойкостью к керосину, бензину и минеральным маслам.

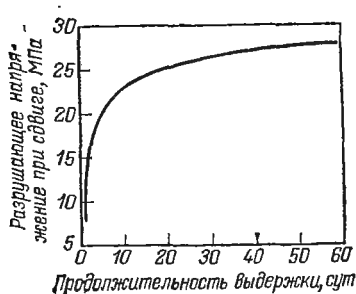


Рис. 1.58. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клеевой полиуретановой композиции из Десмокола 12 и Десмодура L от продолжительности выдержки под давлением при 20 °С.

За рубежом аналогичный клей выпускается под маркой Десмодур R (фирма «Bayer», ФРГ). В США (фирма «Monsanto»), ФРГ (фирма «Bayer») и в других странах выпускаются двух-

компонентные полиуретановые клеящие составы различного назначения. Компоненты клеев фирмы «Bayer» носят название Десмодур (изоцианаты) и Десмоколь (полиэфиры). Наиболее широко используется Десмодур L, представляющий собой продукт реакции толуилендиизоцианата с многоатомным спиртом в виде раствора 75%-ной концентрации в этилацетате (содержит 12,5—13,5 NCO-групп), а также полиэфир Десмоколь 12, содержащий 4,8—5,3% гидроксильных групп.

Полиуретановая композиция Десмоколь 12+Десмодур L рекомендована для склеивания металлов как при нагревании (90—180 °С), так и при комнатной температуре. В зависимости от температуры, при которой производится склеивание, состав композиции несколько меняется. Жизнеспособность клея 24 ч; продолжительность выдержки под давлением при 20 °С — 24 ч, при 90 °С — 3 ч, а при 180 °С — 1 ч. Прочность клеевых соединений характеризуется данными, приведенными на рис. 1.58.

Известен отверждающийся без нагревания полиуретановый клей марки Адипрен L, представляющий собой продукт взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с полигликолем. Быстрое отверждение клея достигается при введении такого катализатора, как 4,4-метиленбис(2-хлоранилин), растворенного в аллилглицидиловом эфире [206].

Интересна двухкомпонентная клеевая композиция, состоящая из полиэфира и микрокапсулированного диизоцианата и обладающая пониженной токсичностью и большой жизнеспособностью [209]. Известны и другие полиуретановые клеи [205, 207, 208, 210—213].

ПОЛИЭФИРНЫЕ КЛЕИ

Клеи на основе ненасыщенных полиэфиров широко используются для склеивания стеклопластиков в строительной технике, но могут применяться и для приклеивания металла к стеклу, асбесту и другим материалам [214]. Промышленное использование получили главным образом полиэфиры на основе малеиновой кислоты и полиэтиленгликолей, которые совмещаются с такими мономерами, как стирол, метилметакрилат, аллиловые эфиры дикарбоновых

Таблица 1.119. Состав, свойства и режимы отверждения клеев на основе полиэфира ПН-1

Состав композиции, масс. ч. на 100 масс. ч. ПН-1				Начальная вязкость $\times 10$, Па·с	Жизнеспособность при 17—18 °С	Режим отверждения		Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа			
гипериз	перекись бензоила	нафтенат кобальта	диметил-анилин			температура, °С	продолжительность, мин	через 1 ч после снятия давления	через 3 сут после снятия давления	после 6 мес. пребывания в воде	
3	—	8	—	228	2 ч 20 мин	80	20	7,6	8,4	7,5	
1	—	8	0,02	168	4 ч 15 мин	18—20	24 ч	—	7,0	7,2	
						80	30	8,4	8,2	7,5	
—	5*	—	—	156	Более 6 ч	80	20	8,0	8,0	7,2	

* 50%-ная паста.

кислот и др. [215]. Состав и свойства некоторых клеевых композиций на основе полиэфира ПН-1 приведены в табл. 1.119 [216, 217].

Клеевые соединения полиэфирных стеклопластиков на клеях на основе полиэфирной смолы ПН-1 удовлетворительно выдерживают циклические испытания — пребывание в воде при 20 °С в течение 18 ч, замораживание при —20 °С в течение 6 ч, оттаивание при 20 °С (18 ч) и нагревание при 80 °С в течение 6 ч. После 40 циклов прочность соединения не изменяется. Более жесткие испытания, включающие кипячение в воде в течение 4 ч, приводят к значительному снижению прочности. Прочность клеевых соединений стеклопластиков на клее на смоле ПН-1 не изменяется после пребывания в атмосферных условиях в течение 5 лет [55].

Для склеивания полиэтилентерефталатной пленки рекомендован клей ТМ-60, представляющий собой раствор в метилхлориде полиэфира № 3, полученного из себациновой, терефталевой кислоты и этиленгликоля [218], и полиэфирная композиция марки С-25 [220]. Сведения о других полиэфирных клеях можно найти в [219].

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Элементоорганические соединения являются основой большого числа клеев, предназначенных для соединения металлов и теплоустойчивых неметаллических материалов в конструкциях, работающих длительно при 300—600 °С и кратковременно при 1000 °С и выше [221, 222]. Широко используются полиорганосилоксаны — немодифицированные и модифицированные соединениями, содержащими наряду с атомами кремния атомы металлов (полиорганометаллосилоксаны). Хорошими клеящими свойствами характеризуются кремнийорганические полимеры, содержащие в основной це-

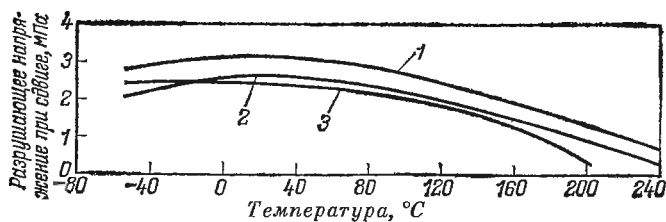


Рис. 1.59. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений стали с полисилоксановыми резинами на клее КТ-25 от температуры:
1 — резина ИРП-1266; 2 — резина ИРП-1265; 3 — резина ИРП-1267.

пи атомы бора или титана. Клеи на основе этих полимеров стойки к термической деструкции [223].

Весьма интересны и перспективны органосилазаны, содержащие связи $\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$ [224]. Они могут взаимодействовать с различными соединениями уже при комнатной температуре, а также использоваться в качестве отвердителей других клеев на основе полимеров, содержащих ОН-группы. В процессе отверждения при частичном гидролизе органосилазанов образуются олигоорганосилоксисилазаны, которые превращаются в сшитые силоксаны.

Для улучшения адгезионных и эластических свойств элементоорганических клеевых композиций их модифицируют поливинилацетатами, каучуками, эпоксидными олигомерами, полиэфирами и др. Однако при этом несколько снижаются термостойкость и термостабильность клеевых соединений. Положительно влияет на свойства клеевых соединений модификация полиоксифенилпропилиденфеноксифенилсилоксана карбоксилсодержащим бутадиен-нитрильным каучуком СКН-26-1,25 (табл. 1.120) [222].

К преимуществам элементоорганических клеевых систем относятся высокая стойкость к старению в атмосферных условиях, удовлетворительная стойкость к воздействию воды и радиации, а также хорошие диэлектрические свойства в широком диапазоне температур. Недостаток кремнийорганических клеев — их относительно невысокая когезионная и адгезионная прочность [225].

В настоящее время наиболее широко применяются клеи ВК-15 [226], ВК-15М [227], КТ-15 [228], КТ-25 [229], КТ-30 [224], КХС [230], ВК-22 [231], МАС-1В [232], ВКТ-2 и ВКТ-3 [233], свойства которых рассмотрены в табл. 1.121 и на рис. 1.59. Поведение клеевых соединений на элементоорганических клеях в процессе старения иллюстрируют данные, приведенные в табл. 1.122—1.124.

Ниже приведены данные о прочности клеевых соединений резины ИРП-1401 со сталью 30ХГСА на клее КХС:

Условия старения					
температура, °C		20	250	250	250 300
продолжительность, ч		—	500	1000	2000 100
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа		2,13	2,92	3,24	3,45 2,93

Таблица 1.120. Влияние различных каучуков на клеящие свойства полиоксифенилпропилиденфеноксифенилсилоксана

Каучук	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				Разрушающее напряжение при сдвиге после старения, МПа					Прочность при неравномерном отрыве при 20 °С ×10, кН/м
	20 °С	425 °С	800 °С	1000 °С	300 °С, 24 ч		425 °С, 4 ч		1000 °С, 1 ч	
					20 °С	425 °С	20 °С	425 °С	20 °С	
Карбоксилсодержащий бутадиен-нитрильный СКН-26-1,25	20,0	4,3	1,5	1,2	10,0	3,6	4,4	3,5	1,9	250
Бутадиен-нитрильный СКН-40	13,7	3,1	—	—	—	—	1,8	0,9	—	230
Без каучука	10,0	3,1	—	—	3,5	2,0	4,0	3,0	2,0	75

Прочность клеевых соединений кремнийорганических резин со сталью на клее КТ-30 практически не снижается после старения при 200—250 °С в течение более 1000 ч. Клеевые соединения на клее ВК-22 не разрушаются при старении при 500 °С в течение нескольких часов. Данные о прочности клеевых соединений различных материалов на клее ВК-22 приведена в табл. 1.125.

Клеевые соединения на клее ВК-22 могут работать в тропических условиях, грибостойки; этот клей не вызывает коррозии нержавеющей сталей и титановых сплавов. Клеи ВКТ-2 и ВКТ-3 стойки к действию керосина и минерального масла (5 сут).

При склеивании клеом МАС-1В различных металлов с кремнийорганическими резинами достигаются вполне удовлетворительные значения прочности клеевых соединений при равномерном отрыве (разрушение во всех случаях происходит по резине):

Разрушающее напряжение при
равномерном отрыве, МПа
при 20 °С и при 200 °С

Сталь 30ХГСА	2,0	0,84
Сталь ЭИ628	2,4	1,19
Дуралюмин	2,0	1,22
Титановый сплав ВТ-1	2,35	1,18

Прочность крепления практически не меняется в интервале температур от —40 до 300 °С.

Кроме рассмотренных выше известные отечественные клеи на основе элементоорганических соединений марок ИП-9, ПФ-41 [234], композиции ПФ-59 и ПФ-73 [16], предназначенные для склеивания керамики с медью и коваром, а также композиции ВН-76/13 и НТ-1 [16], применяющиеся для приклеивания тензорезисторов, работающих при температурах до 400 °С. Описан [222]

**Таблица 1.121. Основные свойства и режимы отверждения отечественных
клеев на основе элементоорганических соединений**

Марки	Основные компоненты	Режим отверждения			Разрушающее напряжение при 20 °С, МПа		Прочность при неравномерном отрыве, кН/м	Максимальная рабочая температура, °С	Назначение
		температура, °С	продолжительность, ч	давление, МПа	при сдвиге	при равномерном отрыве			
ВК-15	Кремнийорганический сополимер, асбест, растворитель	150	2	0,1—0,3	11,0	—	110	До 1200 (кратковременно)	Склеивание сталей, титановых сплавов и теплоустойчивых неметаллических материалов
ВК-15М	Кремнийорганический сополимер, модифицированный сополимером бутилметакрилата с метакриловой кислотой	24	12—24	Контактное	—	—	22 (при отслаивании)	350	Приклеивание теплоизоляционных материалов к стали и титановым сплавам
КТ-15	Смесь кремнийорганических соединений, толуол	200	1	0,2—0,3	—	0,4—1,0	—	250	Склеивание полисилоксановых резин между собой и с металлом
КТ-25	Модифицированный кремнийорганический олигомер, отвердитель, титановые белила, этилацетат	150	3	0,02—0,03	—	1,8—9,16*	—	250	Приклеивание полисилоксановых резин к металлам в процессе термообработки
КТ-30	Поливинилсилазан, толуол	20	48	0,2—0,3	—	1,2	—	300	Склеивание полисилоксановых резин и крепление их к различным металлам

ВК-22	Полиорганосилоксан, отвердитель, асбест	20	72—120	Контактное	2,0**	2,5	2,5 (при отслаивании)	500	Склеивание теплоизоляционных материалов между собой и с металлами
КХС	Композиция на основе органосилазана	150—200	20 мин	Контактное	—	2,0—3,0	—	300	Крепление резин на основе кремнийорганических каучуков и фторированных кремнийорганических каучуков к металлам
МАС-1В	Модифицированный кремнийорганический олигомер, отвердитель, смесь толуола и бутадиола	По режиму вулканизации изделий			—	2,0—2,35	—	300	Склеивание любых полисилоксановых резин с металлами в процессе вулканизации
ВКТ-2	Смесь модифицированного кремнийорганического олигомера и сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой	20	72	Контактное	—	—	570 (при отслаивании)	400	Приклеивание стекловолокнутой теплоизоляции к металлам
ВКТ-3	То же, но с добавлением наполнителя	20	72	Контактное	—	—	630 (при отслаивании)	400	Приклеивание стекловолокнутой теплоизоляции к металлам

* В зависимости от марки полисилоксановой резины.

** Клеевое соединение стеклопластика.

Таблица 1.122. Термическое старение клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-15

Условия старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	300 °С	350 °С	425 °С
Исходные данные		11,0	3,5	3,6	4,0
300	5000	2,9	2,8	—	—
350	10000	2,1	—	1,7	—
600	1000	3,1	—	—	3,0
800	50	2,5	—	—	—
1000	10	1,5	—	—	—

Таблица 1.123. Прочность клеевых соединений резин со сталью 30ХГСА на клее КТ-25

Марки резины	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа						Характер разрушения
	до старения		после старения				
			при 200 °С в течение 2000 ч		при 250 °С в течение 500 ч		
20 °С	200 °С	20 °С	200 °С	20 °С	200 °С		
ИРП-1265	2,66	0,6	2,07	1,22	1,23	0,6	По резине
ИРП-1266	2,84	0,5	2,13	1,40	1,05	0,5	То же
ИРП-1267	1,8	0,84	1,75	1,17	—	—	»
ИРП-1144	6,52	0,55	7,48	1,64	—	—	Повреждение резины
ИРП-1287	9,16	0,68	7,21	1,30	—	—	То же

Таблица 1.124. Прочность клеевых соединений теплоизоляционного материала с нержавеющей сталью 1Х18Н9Т на клеях ВКТ-2, ВКТ-3 и ВК-15М

Условия старения	Температура испытания, °С	Прочность при отслаивании*×10, кН/м		
		ВКТ-2	ВКТ-3	ВК-15М
До старения	—60	200	195	25
	20	570	630	22
	300	28	40	9
	400	10	24	—
После старения				
	при 300 °С в течение 5 ч	300	79	99
	при 300 °С в течение 2000 ч	300	—	—
	при 400 °С в течение 5 ч	400	24	48

* Во всех случаях разрушение происходило по теплоизоляционному материалу.

Таблица 1.125. Прочность клеевых соединений различных материалов на клее ВК-22

Вид испытания	Склеиваемые материалы		Показатель прочности
Прочность при отслаивании $\times 10^{-1}$, кН/м	Теплоизоляционный материал	Сталь 1Х18Н9Т	2,5
	Стеклоплав	Титановый сплав ОТ-4	3,0
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Стеклопластик	Сталь 1Х18Н10Т	7,5
		Титановый сплав ОТ-4	8,5
		Стеклопластик	2,0
		Алюминиевый сплав АМГ-6	2,5
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	Сталь 30ХГСА	Сталь 30ХГСА	2,5
	Стеклопластик	Стеклопластик	2,5

клей ЭДС-250, отверждающийся при 200 °С и обладающий способностью склеивать латунь, алюминиевые, титановые сплавы, сталь и пермалой; прочность клеевых соединений при сдвиге составляет 13,0 МПа при 20 и 4,5 МПа при 250 °С. В процессе термического старения соединений при 250 °С в течение 250 ч прочность (при 250 °С) практически не снижается.

За рубежом производятся и применяются элементоорганические клеи марок SR-573 и SR-574 [235] для склеивания инертных материалов, композиции Кемлок 607, Доу Корнинг 281 и др. [18] для склеивания металлов и термостойких неметаллических материалов с рабочей температурой до 500 °С.

В особую группу клеев следует выделить композиции на основе элементоорганических каучуков, способные отверждаться при комнатной температуре с образованием герметичных, эластичных и термостойких (до 300 °С) клеевых соединений. Это — клеи-герметики, пригодные для соединения металлов, пластмасс, резин, стекла и других материалов. Клеи-герметики водостойки, устойчивы к действию вибрационных нагрузок и низких температур и пригодны для соединения между собой материалов с резко различающимися термическими коэффициентами линейного расширения. Удлинение при растяжении некоторых композиций достигает 600% [236].

Главным недостатком клеев-герметиков является их относительно невысокая механическая прочность: разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений металлов при 20 °С составляет 1—3 МПа, прочность при отслаивании 13—20 кН/м. Разрушающее напряжение при равномерном отрыве соединений стекла со стеклом (20 °С) колеблется от 0,3 до 0,6 МПа. Некоторые композиции не стойки к топливам и маслам [114].

Основой клеев-герметиков являются низкомолекулярные полисилоксановые каучуки: полидиметилсилоксановый марки СКТН, полиметилфенилсилоксановый СКТНФ, полиметилтрифторпропил-

силоксановый СКТНФТ-50 и полиметилнитрилсилоксановый марки НСКТ-60. Молекулярная масса каучуков находится в пределах 25 000—75 000. Для повышения адгезии клеев-герметиков к металлам используются специальные подслои (праймеры).

Клеи-герметики бывают однокомпонентными и двухкомпонентными. Отверждение первых происходит под действием влаги воздуха, двухкомпонентные отверждаются при 20 °С в присутствии оловоорганических соединений [114, 237].

К отечественным клеям-герметикам относятся композиции Виксинт У-2-28 [238] и Эластосил [239]. Клей-герметик У-2-28 представляет собой пастообразную массу, отверждающуюся при комнатной температуре и контактом давлением. Для повышения адгезии используется подслои (марки П-11) и специальную проти-рочную пасту. Назначение клея-герметика — склеивание различных кремнийорганических резин, стекла, полиамидной пленки и в некоторых случаях металлов. Данные о прочности клеевых соединений металлов на герметике У-2-28 приведены ниже:

Температура, °С	—60	20	200	250	300
Разрушающее на- пряжение при сдвиге, МПа	5,7—6,4	1,3—3,0	0,65—0,80	0,42—0,56	0,30—0,37
Прочность при от- слаивании, кН/м	26—50	13—20	3,7—6,0	3,2—6,0	2,4—2,8

Поведение клеев-герметиков при термическом старении харак-теризуется данными, приведенными в табл. 1.126 и на рис. 1.60.

Заслуживает внимания использование однокомпонентного оте-чественного герметика марки Эластосил 137-83 на основе кремний-органического каучука, катализатора и наполнителя для крепле-ния радиоэлементов к стеклотекстолиту в конструкциях радиотех-

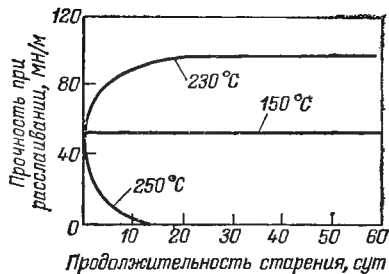
Т а б л и ц а 1.126. Прочность клеевых соединений
на клее-герметике У-2-28

Склеиваемые материалы	Прочность при расслаивании при 20 °С, кН/м							
	исходные данные	после пребывания в камере тропиче- ского климата в течение 30 сут	после старения					
			при 150 °С		при 200 °С		при 250 °С	
			200 ч	1000 ч	500 ч	1000 ч	500 ч	1000 ч
Пленка ПМ-1+ПМ-1	10,5	10,4	11,0	10,4	4,8	4,4	2,4	1,6
Пленка ПМ-1+алю- миниевый сплав Д16	11,2	11,6	11,0	11,8	8,0	6,0	2,4	2,0
Пленка ПМ-1+сталь ВНС-2	13,4	15,6	16,6	16,3	9,2	8,0	2,4	1,6

Рис. 1.60. Изменение прочности клеевых соединений на клеях-герметиках в процессе старения.

нической аппаратуры. Рабочая температура клеевых соединений от -60 до $+80$ °C [240].

Двухкомпонентные клеи Эластосил отверждаются на воздухе в присутствии следов влаги. Их применяют без подслоя. Данные о прочности клеевых соединений на этих клеях приведены ниже:



Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа
стекло+стекло

в исходном состоянии	0,60	0,35
после пребывания в атмосфере с 98%-ной влажностью в течение 7 сут	0,45	0,15
оргстекло+оргстекло		
в исходном состоянии	0,40	0,15
после пребывания в атмосфере с 98%-ной влажностью в течение 7 сут	0,20	0,10

Эластосил 1102
(на основе СКТН)

Эластосил 2103
(на основе СКТНФ)

За рубежом широко используются различные клеи-герметики на основе кремнийорганических каучуков, выпускаемые фирмами «Dow Corning» (США) марки Силастик RTV [241], английскими фирмами «Clam Brunner» и «Midland Silicon» (марки Силастосил и др.) [241, 242] и рядом других фирм [243]. Пастообразные клеи отверждаются при комнатной температуре при взаимодействии с влагой воздуха или при действии катализаторов; применяются для склеивания металлов, пластмасс, стекла, резин и других материалов. Рабочие температуры — до 315 °C. Прочность клеевых соединений при отслаивании составляет от 40 до 153 МН/м при 20 °C. Некоторые композиции, работающие в условиях воздействия температур от -65 до $+260$ °C, применяются в космической и авиационной технике [242].

Несомненный интерес представляют различные карборансилоксановые полимеры, являющиеся перспективными для создания на их основе клеев с высокими теплостойкостью и термостабильностью [244]. Карборансодержащие полисилоксаны

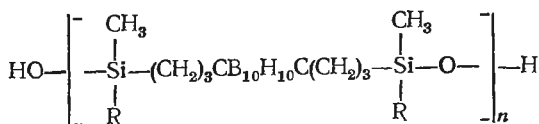


Таблица 1.127. Прочность клеевых соединений на клее из полиметилфенилсилоксана и полиметилфенилкарборансилоксана

Содержание ПМФКБС, %	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	—196 °С	20 °С	450 °С
20	4,0—6,0	7,5—8,0	0,4—0,5
35	5,0—7,5	8,3—8,7	0,5—1,0
60	6,5—9,0	9,5—10,0	0,8—1,2

(где R — метильный, фенильный радикал или атом галогена) значительно превосходят по термостойкости обычные полисилоксаны. Подобные полимеры могут длительно работать при 260 и коротковременно при 450 °С [245].

На основе карборансодержащих продуктов разработан ряд клеев, в том числе композиции, способные длительно (до 2000 ч) работать при 600 °С. Прочность клеевых соединений титанового сплава на этих клеях при 20 °С составляет 8 МПа. Клеи отверждаются при 250—270 °С и давлении 0,3—0,8 МПа в течение 3 ч. При склеивании стали 30ХГСА разрушающее напряжение при сдвиге достигает следующих значений:

Температура, °С	20	300	400	600	900
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	9—10	6—7	4—5	3—3,5	2—3

Клеевые соединения металлов выдерживают кратковременное воздействие температуры 1200 °С. После старения при 600 °С в течение 2000 ч разрушающее напряжение при сдвиге сохраняется на уровне 4—5 МПа [246, 247]. Клеи водо- и тропикостойки.

При сочетании полиметилфенилкарборансилоксана (ПМФКБС) с полиметилфенилсилоксаном может быть получен клей, отверждающийся при 250 °С в течение 1 ч при давлении 0,01—0,05 МПа (табл. 1.127) [248].

Назначение клея — склеивание полупроводниковых материалов с металлами и силикатными стеклами в электровакуумных устройствах.

Описан способ изготовления клея, обеспечивающего прочность клеевых соединений титанового сплава при 20 °С 22,5 МПа [247, 249], на основе смеси карборансилоксановых продуктов, хлорного железа и других компонентов. Клей отверждается при 315 °С и давлении 0,15 МПа.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения составляют основу наиболее термостойких клеев. Некоторые неорганические клеи могут работать при температурах до 300 °С без выделения газообразных веществ в вакууме, сохраняя хорошие диэлектрические свойства. Однако

клеевые соединения на этих клеях характеризуются хрупкостью и невысокой прочностью. Основные области применения неорганических клеев — склеивание керамических материалов, крепление тензорезисторов, контроль резьбовых соединений [16, 250].

Фосфатные клеи

Фосфатные клеи получают на основе фосфорной кислоты или различных фосфатных связующих. Составы на основе фосфорной кислоты обычно называют цементами, составы на основе фосфатных связующих — клеями. В цементы входят наполнители — оксиды металлов, фосфаты и гидроксиды титана, алюминия, железа, а также наполнители, содержащие нитриды, силициды, карбиды и др. Продолжительность отверждения и прочностные характеристики фосфатных клеев можно регулировать, изменяя состав наполнителей. Свойства цементов на основе фосфорной кислоты и оксидов различных металлов рассмотрены в табл. 1.128.

Некоторые фосфатные композиции, в частности содержащие в качестве наполнителей стекла специального состава, обеспечивают прочность клеевых соединений нержавеющей стали, достигающую 10—16 МПа [251]. Прочность клеевых соединений на основе фосфатных связующих выше прочности соединений на цементах. Наиболее широко применяются алюмофосфатные и алюмохромфосфатные связующие (табл. 1.129).

При отверждении фосфатных клеев температуру в интервале 100—200 °С необходимо поднимать медленно во избежание образования пористого и непрочного соединения [252].

Таблица 1.128. Свойства цементов на основе фосфорной кислоты

Цемент	Температура, °С		Разрушающее напряжение при сжатии при 20 °С, МПа	Термический коэффициент линейного расширения при 20 °С, 1/°С	Термостойкость, °С	Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·м
	начала отверждения	полного отверждения				
Алюмофосфатный	20	30	15—40	$3 \cdot 10^{-7}$ — $170 \cdot 10^{-7}$	1800	$5 \cdot 10^8$
Алюмосиликатфосфатный	180—200	250—300	5—20	—	1250—1500	$3,7 \cdot 10^{12}$
Магнийфосфатный	20	20	40—48	$96 \cdot 10^{-6}$	1200	—
Медьфосфатный	20	20	7	$72 \cdot 10^{-6}$	900	10^{-8} — 10^{-9}
Силикофосфатный	230—250	700—800	10—13	—	—	—
Силицидофосфатный	200—250	600	200	$8,5 \cdot 10^{-6}$	1700	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Титанфосфатный	20	300	60	$108 \cdot 10^{-6}$	1250	10^9 — 10^{10}
Феррифосфатный	20	20	31,5	$226 \cdot 10^{-6}$	—	—
Цирконийфосфатный	—	250—300	60—130	$7,5 \cdot 10^{-6}$	1500	—

**Т а б л и ц а 1.129. Некоторые свойства фосфатных связующих
и клеевых композиций на их основе**

Связующее	Плотность, г/см ³	pH	Темпера- тура отвержде- ния, °C	Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °C, Ом·м	Термо- стойкость, °C	Разрушаю- щее напря- жение при равномер- ном отрыве клеевых соединений нержавею- щей стали 1X18H9T, МПа
Алюмофосфат- ное	1,65—1,85	1,5—1,8	100—500	10 ⁴ —10 ⁶	До 1750	3—6
Алюмохром- фосфатное	1,5—1,7	1—3	20—250	3·10 ¹² —5·10 ¹²	1800	3—7
Магнийфосфат- ное	1,6	4	50—220	1·10 ¹⁰	До 1750	3—4
Кальцийфос- фатное	1,58—1,61	1,95—2,0	250	—	—	7—9

Т а б л и ц а 1.130. Фосфатные отечественные клеи

Марки	Состав	Условия отверждения	Разрушающее напряжение клеевых соединений стали, МПа		Назначение
			при сдвиге	при равно- мерном отрыве	
ВК-21К	Алюмохромфос- фатное связую- щее, наполни- тель корунд	20 °C; для обеспе- чения водостой- кости произво- дится термооб- работка при 150—170 °C в те- чение 1 ч	3,4	5,5	Приклеивание тен- зорезисторов и контровка резь- бовых соедине- ний, работающих при 400 °C
ВК-21Т	Алюмохромфос- фатное связую- щее, наполни- тель диоксид ти- тана	250—300 °C	4,8	2,6	Крепление тензо- резисторов, ра- ботающих при температурах до 750 °C
АСФ-3	Продукт совме- щения оксидов алюминия, крем- ния и хрома с ортофосфорной и хромовой кис- лотами	600 °C	2,0	2,6	Приклеивание уп- лотнительных материалов и тензорезисторов
МАТ-1 [257] МАТ-01*	Продукты совме- щения ортофос- форной кислоты с диоксидом цир- кония и други- ми добавками		Клеи обла- дают высокой адгезией к титановым сплавам		

* Клей МАТ-01 обладает по сравнению с клеем МАТ-1 в два раза более высоким разрушающим напряжением при сжатии и почти в два раза большим термическим коэффициентом линейного расширения.

**Т а б л и ц а 1.131. Прочность клеевых соединений
нержавеющей стали 1X18H9T на алюмофосфатных клеях ВК-21К и ВК-21Т**

Темпера- тура испытания, °С	Клей ВК-21К			Клей ВК-21Т		
	разрушающее напряжение, МПа		прочность при неравномерном отрыве, кН/м	разрушающее напряжение, МПа		прочность при неравномерном отрыве, кН/м
	при сдвиге	при равно- мерном отрыве		при сдвиге	при равно- мерном отрыве	
20	3,4	5,5	20	4,8	2,6	5
400	2,4	0,5	20 (при 275 °С)	2,0	0,1	1 (при 275 °С)
900	2,0	0,08	—	1,5	0,05	—

**Т а б л и ц а 1.132. Изменение прочности клеевых соединений
нержавеющей стали 1X18H9T на клеях ВК-21К и ВК-21Т в процессе старения**

Условия старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
температура, °С	продолжитель- ность, ч	ВК-21К		ВК-21Т	
		20 °С	400 °С	20 °С	400 °С
До старения	—	3,1	2,3	3,1	2,1
	100	1,6	2,0	2,5	2,2
300	200	2,8	2,6	1,5	2,6
	300	1,2	2,6	1,1	2,1
	500	1,3	1,0	0,9	2,8
	24	1,3	2,1	2,3	2,7
400	50	1,2	2,2	1,7	2,6
	100	0,8	1,7	2,8	2,6
	24	—	—	0,7	2,5
500	50	—	—	0,2	1,8

В качестве наполнителей фосфатных клеев используют корунд, измельченный кварцевый песок, диоксид титана, нитрид алюминия, оксид хрома и др. Большинство клеев с такими наполнителями имеют повышенную адгезию к металлам — разрушающее напряжение при равномерном отрыве составляет для нержавеющей стали 4 МПа, для меди — 7 МПа. Клеи отличаются высокими значениями удельного объемного электрического сопротивления при повышенных температурах — 10^6 Ом·м при 560 °С [253]. Состав и режимы отверждения некоторых фосфатных клеев приведены в табл. 1.130, а данные о прочности клеевых соединений на этих клеях — в табл. 1.131—1.133 [254—256].

Кроме рассмотренных выше используются клеи ВЗ-1, В-52 и В-144 на основе алюмофосфатного связующего, различающиеся температурой отверждения (от 150 до 400 °С) и условиями эксплуатации (до 870 °С). Клеи применяются для приклеивания тензорезисторов [260].

**Т а б л и ц а 1.133. Прочность клеевых соединений,
выполненных цементом АСФ-3**

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа			Разрушающее напряжение при равномерном отрыве при 20 °С, МПа	
	в исходном состоянии	после старения при 400 °С		в исходном состоянии	после старения при 400 °С в течение 100 ч
		в течение 100 ч	в течение 200 ч		
Нержавеющая сталь 1X18H9T	2	3	3	2,6	3,2
Никель	2,5	2,2	2,7	—	—
Титановый сплав	1,5	1,3	1,3	1,6	1,7

Предложен клей, основой которого является магнийфосфатное связующее [258]. Клеевые соединения на этом клее обладают повышенной прочностью и термостабильностью.

За рубежом известны фосфатные клеи марок AIP-1 и AIPX (фирма «Baldwin Lima Hamilton Electronics», США) и Brimor 529 (фирма «High-Temperature Instrument», США) [259]. Клеи отверждаются при 315 °С в течение 1—6 ч при контактном давлении. Назначение клеев — крепление тензорезисторов с рабочей температурой до 350 °С (длительно) и 600 °С (кратковременно) [260].

Силикатные клеи

Достаточно давно и широко известны силикатные клеи на основе силиката натрия — жидкого стекла [250]. В качестве наполнителей применяют глину, аэросил и другие вещества [241]. Клеи рекомендуются для склеивания самых разнообразных материалов — керамики, стекла, асбеста, металлов и др. Рабочая температура достигает 1000 °С. Недостатки силикатных клеев — их гигроскопичность и снижение диэлектрических характеристик при повышенных температурах.

В радиоэлектронике используется клеящая паста, состоящая из 20% оксида меди, 20% наждачного порошка № 60 и 60% жидкого стекла [261]. Наждачный порошок и оксид меди засыпают в жидкое стекло и растирают до получения однородной массы. Отверждение клея проводят при 100 °С в течение 2 ч. Клеевые соединения выдерживают температуры до 400 °С.

Клеи получают также на основе натрийборсиликатов. В качестве добавок в них вводят карбонаты кальция или бария, пятиоксид фосфора и ванадия. Наиболее целесообразно применять эти клеи для склеивания хромовых и хромоникелевых сталей, сплавов титана с алюминием и ванадием [262].

За рубежом производится большое число силикатных клеев. Интересны клеи МТ-26 и МТ-74 (фирма «Idenden Adhesives», Англия) [241], представляющие собой водные растворы силиката

натрия [241]. Они отверждаются на воздухе, имеют хорошие изоляционные свойства и термостойкость до 800 °С. Назначение — приклеивание изоляции из керамических волокон к металлу, асбестовой изоляции к стали, цементу и другим материалам.

Керамические клеи

Керамические клеи получают на основе высокоплавких оксидов магния, алюминия, кремния и оксидов щелочных металлов с добавками селитры, борной кислоты и в некоторых случаях для повышения термостойкости — порошков металлов. Клеи применяются для склеивания керамики, металлов, кварца, стекла, графита, стеклопластиков и других материалов. Теплостойкость клеевых соединений достигает 3000 °С.

Обычно способ получения керамического клея для склеивания металлов состоит в сплавлении смеси оксида кремния, натриевой селитры, борной кислоты и оксида железа. После сушки, размола и введения оксидов металлов и наполнителей в смесь добавляют 30% воды. Склеивание проводят при 540—1090 °С и давлении 0,015—0,1 МПа. Введение в состав клеев до 5% порошкообразных меди, алюминия и карбонильного железа повышает их термостойкость [263].

Основой керамических клеев являются также фритты. Их получают в результате быстрого охлаждения расплавленного стекла, которое или погружают в воду, или помещают между вращающимися металлическими валками, охлаждаемыми водой. Обычно фритты состоят из двух компонентов: смеси нитратов, карбонатов, фторидов и некоторых других оксидов и смеси оксидов, в которой главной составной частью является оксид кремния [264]. Ниже приведены данные о прочности клеевых соединений металлов при сдвиге на керамических клеях [262]:

Температура испытания, °С	20	340	425	550
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	7—10	8—12	11—18	6—7

Известны керамические клеи на основе стекол, в состав которых входит в качестве наполнителя кристаллический кварц. Эти клеи пригодны для соединения материалов с различными коэффициентами линейного расширения. Кристаллический кварц вводят из расчета 15—25 масс. ч. на 75—85 масс. ч. основы клея. Основа клея имеет следующий состав (в масс. ч.):

PbO	80—82	ZnO	5—7
B ₂ O ₃	9—11	B	4—6

Этим клеем можно производить склеивание при более низких температурах [265, 266].

Описаны клеевые керамические составы марок КФ-550 и КФ-850, представляющие собой суспензию измельченных неорганических компонентов в воде. Склеивание производится при тем-

температурах 550 и 850 °С соответственно. Разрушающее напряжение клеевых соединений стали при сдвиге на этих клеях составляет при 20 и 300 °С 9—10 МПа, а при 500 °С 7,0—8,3 МПа. При 700 °С клеевые соединения на композиции КФ-850 имеют разрушающее напряжение 1,0 МПа.

За рубежом известно большое число различных керамических клеевых составов. Так, американская фирма «Aremco Products» [267] производит клей, эксплуатирующийся при температурах, достигающих 2424 °С, и отверждающийся при 593 °С. Клей с теплостойкостью до 3000 °С для склеивания графита производится фирмой «Union Carbide» на основе титанового производного [268]. Фирма «Corning Glass Works» [269] производит композиции, работающие при температурах 400—600 °С, для соединения металлов со стеклом. Для соединения керамических и других тугоплавких материалов фирмой «Melpar Inc.» (США) предложен клей СА-110, который выгодно отличается от других композиций низкой температурой отверждения (120 °С) [270]. Теплостойкость клеевых соединений на этом клее достигает 1400 °С. Известны и другие керамические клеевые композиции [271—274].

Металлические клеи

Металлические клеи состоят из смеси жидкого металла, например ртути и галлия, имеющего температуру плавления около 30 °С, и порошка более тугоплавкого металла, например меди или вольфрама. В результате диффузии этих металлов в клее образуются интерметаллические соединения и твердые растворы, имеющие высокие температуры плавления, и клей переходит в твердое состояние при комнатной температуре [275—277]. В качестве жидкого компонента можно использовать эвтектические смеси расплавов галлия и других металлов (имеющих температуру плавления ниже, чем у галлия). Чем больше в клее жидкого металла, тем он более пластичен. Однако при этом снижаются его рабочие температуры. Клей с меньшим содержанием жидкого металла быстрее отверждается и способен выдерживать более высокие температуры. Для повышения жизнеспособности клеев смешение компонентов производится при температуре, лишь незначительно превышающей температуру плавления жидкого металла.

Металлические клеи находят применение в радиотехнической промышленности при монтаже деталей, для склеивания выводов диодов и транзисторов на контактах монтажных схем, для крепления датчиков вибрации и других целей.

Примеры составов некоторых металлических клеев, температуры их отверждения, данные о прочности клеевых соединений меди приведены в табл. 1.134.

Чаще всего металлические клеи готовят путем обычного смешения компонентов перед применением. В тех случаях, когда клеем надо заполнить большой зазор, а также при ремонте можно

Т а б л и ц а 1.134. Свойства металлических клеев
и клеевых соединений меди на их основе

Состав клея, масс. ч.	Температура отверждения, °С	Удельное объемное электрическое сопротив- ление $\times 10^8$, Ом·м	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа
Галлий, 59,6			
Индий, 14,8			
Медный порошок, 25,6	70	8,5	26
Галлий, 65,0			
Медный порошок, 35,0	70	7,3	28—30
Галлий, 40,4			
Медный порошок, 49, 8			
Серебряный порошок, 9,8	70	4,6	28—30

использовать клей в виде ленты нужной толщины. С этой целью предварительно спеченный наполнитель пропитывают жидким компонентом и прокатывают до требуемой толщины.

Клеевые соединения, выполненные металлическими клеями, способны выдерживать 800°C и выше и вакуум $0,13 \cdot 10^{-4}$ кПа в течение 30 мин. Особенность металлических клеев — способность склеивать поверхности, погруженные в воду. Недостатком клеев является пористость, поэтому их следует подвергать дегазации в вакууме [278].

При получении металлических клеев на основе эвтектических сплавов галлий—индий—серебро и галлий—индий—олово [279] в качестве наполнителя используется сплав меди с оловом. Такие составы готовят, смешивая жидкий компонент с порошкообразным при комнатной температуре. Они рекомендованы для склеивания деталей из меди, кварца, инвара, титана, ситалла и различных керамических материалов.

Известны клеи, используемые для соединения медного и никелированного железа и кобальта, с теплостойкостью до 960—1000°C [280] и другие металлические клеящие композиции [281, 282, 283].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашов Д. А. Эпоксидные клеи. М., Химия, 1973. 192 с.
2. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М.—Л., Госхимиздат, 1962. 963 с.
3. Благонравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М., Химия, 1970. 248 с.
4. Акутин М. С., Смирнова Л. Н., Филиппенко Д. Н. — Пласт. массы, 1966, № 1, с. 10.
5. Гурман И. М., Кузнецова И. Б., Акутин М. С. — В кн.: Справочник по пластическим массам. М., Химия, 1969, с. 53.
6. Skeist I. Handbook of Adhesives. 2nd Ed. New York, Van Nostrand Reinhold Publ., 1977. 922 p.
7. Кардашов Д. А., Вакула В. Л. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 4.

8. *Houwink R., Salomon G.* Adhesion a. Adhesives. 2nd Ed. Amsterdam — London, 1965. V. 1. 624 p.
9. Справочник по пластическим массам./Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1975, Т. 2, с. 206.
10. Кардашов Д. А. Новые эпоксидные клеи. Л., ЛДНТП, 1971. 32 с.
11. Пат. 1240709 (Англия).
12. Пат. 3823095 (США).
13. Ляменкова Е. К. Автореф. канд. дис. М., ИНЭОС АН СССР, 1973.
14. Притыкин Л. М. и др. — В кн.: Синтез фенолоформальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, ТПИ, 1971, с. 11—14.
15. Гостева О. К. и др. — Пласт. массы, 1966, № 4, с. 8—9.
16. Петрова А. П. Термостойкие клеи. М., Химия, 1977. 199 с.
17. Пат. 3867322 (США).
18. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. 3-е изд. М., Химия, 1976, 502 с.
19. *Rappey M. W.* Epoxy and Urethan Adhesives. New Jersey, Noyes Data Corp., 1971. 280 p.
20. Акутин М. С., Стальнова И. О., Меньшутин В. П. — В кн.: Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. Л., ЛДНТП, 1974. Ч. I, с. 15—20.
21. Кардашов Д. А. — В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев, Наукова думка, 1975, с. 161—175.
22. Пат. 3678130, 3678131 (США).
23. Пат. 3373075 (США).
24. Лapiцкий В. А. и др. — В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол. Л., ЛДНТП, 1969. Ч. I, с. 30—32.
25. Пат. 3407169 (США).
26. Гурман И. М. и др. — Пласт. массы, 1970, № 3, с. 41—42.
27. Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1976. 756 с.
28. Пат. 3707583 (США).
29. *Schechter L., Winstra J.* — Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, p. 86—93.
30. Пат. 3655818 (США).
31. *Cagle C. V., Lee H., Neville K.* Handbook of Adhesives Bonding. New York, McGraw-Hill Book Co., 1973, p. 166.
32. Пат. 3462337 (США).
33. Пат. 2962468, 2970077 (США).
34. Пат. 3371008 (США).
35. *Розенберг М. Э.* — В кн.: Справочник по пластическим массам. М., Химия, 1975. Т. I, с. 246.
36. Николаев А. Ф. и др. — В кн.: Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1974, вып. 1, с. 24.
37. Петров Г. Н. и др. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. I, с. 48.
38. Пат. 3510439 (США).
39. Пат. 3634327 (США).
40. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977. 304 с.
41. Кулезнев В. Н. — В кн.: Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Р. Голда. М., Химия, 1974, с. 10—60.
42. Кулезнев В. Н. и др. — Коллоид. ж., 1975, т. 37, № 2, с. 267—271.
43. Шварц А. Г., Динзбург Б. И. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., Химия, 1972. 224 с.
44. Мышко В. И., Липатова Т. Э. — В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 46—52.
45. *Weber C. D., Gross M. E.* — Mater. Eng., 1974, v. 79, № 5, p. 92—93.
46. Липатов Ю. С., Веселовский Р. А., Значков Ю. К. — ДАН СССР, 1978, т. 238, № 1, с. 174—176.
47. Значков Ю. К., Веселовский Р. А., Лященко Б. А. — В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 40—45.
48. Пат. 1935115 (ФРГ); пат. 1240709 (Англия).

49. Технология пластических масс/Под ред. В. В. Коршака. 2-е изд. М., Химия, 1976. 607 с.
50. Виноградова С. В., Коршак В. В., Фридман Е. И., Андреева М. А., Белкина Л. Н. — Пласт. массы, 1965, № 9, с. 16—19.
51. Белкина Л. Н., Аскадский А. А., Коршак В. В. — В кн.: Вопросы радиоэлектроники. Серия общетехническая, 1975, вып. 12, с. 127—137.
52. Пат. 1273771 (Англия).
53. Гурман И. М., Хромова Т. С., Акутин М. С. и др. — Пласт. массы, 1968, № 5, с. 24—26.
54. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., Наука, 1967. 372 с.
55. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М., Химия, 1971. 256 с.
56. Королева В. М., Косточко А. В., Николаев В. А. — Каучук и резина, 1974, № 1, с. 21—24.
57. Тризно М. С., Мамин Х. А., Москалев Е. В. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1973, с. 78—80.
58. Тризно М. С. — В кн.: Химия, технология, свойства и применение пластмасс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1974, с. 12.
59. Тризно М. С., Бек В. И., Барсова В. В. и др. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. I, с. 32.
60. Гостева О. К., Утянский З. С., Рунова С. М. и др. — Пласт. массы, 1966, № 4, с. 8—9.
61. Сидякова В. П., Беляев Ю. П., Тризно М. С. — В кн.: Клеи, склеивание металлов и пластмасс. Л., ЛДНТП, 1979, с. 26—30; Притыкин Л. М. и др. — В кн.: Синтез фенолоформальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, ТПИ, 1971, с. 11—14.
62. Рапопорт Л. Я. и др. — В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол. Л., ЛДНТП, 1969. Ч. I, с. 39.
63. Пат. 3155743 (США).
64. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., Энергия, 1973. 293 с.
65. Cagle C. V. Adhesives Bonding. New York, McGraw-Hill Book Co., 1968. 351 p.
66. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. М. — Л., Судостроение, 1967. 398 с.; Неметаллические материалы в судовой электро- и радио-технической аппаратуре. Л., Судостроение, 1966. 560 с.
67. Пат. 3277050 (США).
68. Пат. 1275810 (Англия).
69. Пат. 509368 (Швейцария).
70. Пат. 1570670 (Франция).
71. Чернин И. З., Смехов Ф. М. — Вестн. машиностр., 1978, № 5, с. 59—61.
72. Притыкин Л. М., Обидин Е. А., Дерун С. И. — В кн.: Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. Л., ЛДНТП, 1974. Ч. II, с. 53—55.
73. Пат. 3547885 (США); пат. 2093383 (Франция).
74. Пат. 3755253 (США).
75. Пат. 1296897 (Англия).
76. Пат. 1260896 (Англия).
77. А. с. 204573 (СССР).
78. Fichorn F., Hahn D. — Adhäsion, 1969, Bd. 13, № 11, S. 442.
79. Cagle C. V. Handbook of Adhesives Bonding. New York, McGraw-Hill Book Co., 1973, p. 239.
80. Эпштейн Г. Склеивание металлов. Пер. с англ./Под ред. А. Т. Туманова. М., Оборонгиз, 1956. 212 с.
81. Николаев А. Ф. и др. — В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 28—36.
82. Пат. 1010204 (Англия).
83. Пат. 2204845 (Франция).

- 84. Сборник технических условий на клеящие материалы/Под ред. Д. А. Кардашова. Л., Химия, 1975. 464 с.
85. Jackson L. — Adhes. Age, 1963, v. 6, № 9, p. 34—35.
86. Пат. 1069845 (Франция).
87. Пат. 910335 (ФРГ).
88. Пат. 534502 (Бельгия).
89. Корнеев Н. Н., Попов Л. Ф., Кренцель Б. А. — В кн.: Комплексные неметаллические катализаторы. Л., Химия, 1969, с. 81—85; Resin News, 1971, v. 11, № 7, p. 3.
90. Пат. 2951778 (США).
91. Bertozzi E. R. — Rubb. Rev., 1968, v. 41, № 1, p. 155—157.
92. Пат. США 3297186 (США).
93. Батизат В. П., Аниховская Л. И., Соловьева В. Н. — Вестн. машиностр., 1978, № 5, с. 63—64.
94. Батизат В. П., Бек В. И., Власова-Головатая В. И. и др. — Вестн. машиностр., 1978, № 5, с. 64—68.
- 95. Батизат В. П., Бек В. И., Власова-Головатая В. И. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1976, с. 32—36.
96. Петрова А. П., Рогов Н. С. — В кн.: Клеи, склеивание металлов и пластмасс. Л., ЛДНТП, 1979, с. 76—80.
97. Николаев А. Ф. и др. — В кн.: Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1974, вып. 1, с. 29—31.
98. Petrino A. — Adhes. Age, 1972, v. 15, № 2, p. 15—21.
99. Груян И., Круковский З., Буцкий Л. — Пласт. массы, 1966, № 3, с. 71—73.
100. Пат. 3496248 (США).
101. Пат. 1099462 (Англия).
102. Mat. Eng., 1973, v. 77, № 5, p. 60—62; Adhes. Age, 1972, v. 15, N 2, p. 22—28; 1978, v. 21, N 1, p. 20—26.
103. Sonček J., Bien R. — In: Intermetalbond 77, Dom Techniky SVTS, Bratislava, 1977, p. 87; VI Konferencia o lepeny kovov, Intermetalbond, Dom Techniky SVTS, Bratislava, 1974, p. 219.
104. King H. A. — Adhes. Age, 1972, v. 15, № 2, p. 22—28.
105. Holland T. — Adhes. Eng., 1973, № 9, p. 632.
106. Iron Age, 1965, v. 196, № 14, p. 162—163.
- 107. Москалева Т. А., Бек В. И., Власова-Головатая В. И. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1973, с. 53—55.
108. Москалева Т. А., Кардашов Д. А., Бек В. И., Батизат В. П. — Вестн. машиностр., 1978, № 6, с. 67—69.
- 109. Батизат В. П., Москалева Т. А. — В кн.: Достижения в области создания и применения клеев. М., МДНТП, 1979, с. 13—15.
110. Гуль В. Е. и др. Электропроводящие полимерные материалы. М., Химия, 1968. 248 с.
111. Апарцева Е. Л. и др. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. II, с. 36.
112. Смагунова Н. Л., Юдина А. К. — Часы и часовые механизмы, 1962, № 4, с. 23—25.
113. Ind. Appl., 1972, Bd. 94, № 31, S. 698.
114. Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978. 197 с.
115. Кантер Г. Г. и др. Клееварные соединения в машиностроении. Киев, 1964. 231 с.; Туманов А. Т. — В кн.: Конструкционные материалы. М., Советская энциклопедия, 1963. Т. I, с. 386; Пугачев А. И. Технология изготовления и свойства клеевых соединений из алюминиевых сплавов. М., ВИНТИ, 1959. 32 с.
116. Шавырин В. Н. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 81.
117. Капелюшник И. И., Михалев И. И., Эйдельман Б. Д. Технология склеивания деталей в самолетостроении. М., Машиностроение, 1972. 224 с.
118. Пугачев А. И. и др. — В кн.: Клеи и технология склеивания/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 218—229.
119. Шавырин В. Н., Андреев Н. Х., Ицкович А. А. Клеемеханические соединения в технике. М., Машиностроение, 1968. 231 с.

120. Батизат В. П., Исаева Е. Ф., Углова Г. Н., Раховина М. И. — Вестн. машиностр., 1978, № 5, с. 70—71.
121. Кардашов Д. А. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 24.
122. Кардашов Д. А. — Пласт. массы, 1977, № 11, с. 51—56.
123. Темкина Р. З. Технология синтетических смол и клеев. М., Лесная промышленность, 1965. 287 с.; Синтетические клеи в деревообработке. М., Лесная промышленность, 1971. 303 с.
124. Кардашов Д. А. — В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. М., Химия, 1970, с. 126—152.
125. Петрова А. П., Кардашов Д. А., Быстрова А. А. — В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП, 1968. Ч. II, с. 136—140.
126. Кардашов Д. А. — В кн.: Синтез фенолоформальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, ТПИ, 1971, с. 3—6.
127. Каргин В. А. и др. — ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 485—488; ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, № 2, с. 180—181.
128. Соловьева В. Н., Кардашов Д. А. — В кн.: Клеи и технология склеивания/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 115—121.
129. Кардашов Д. А. и др. — Пласт. массы, 1959, № 1, с. 40—42.
130. Кардашов Д. А. — В кн.: Труды Всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания. Таллин, ТПИ, 1966, с. 5—26.
131. Благонравова А. А., Кардашов Д. А. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, № 2, с. 189—193.
132. Кардашов Д. А. — В кн.: Бюл. обмена произв.-техн. опытом. М., Московский дом техники, 1957, № 11, с. 46—49.
133. Бек В. И., Власова-Головатая В. И., Петрова А. П., Кардашов Д. А., Панфилова Л. А., Файдель И. Я., Якобсон Б. В. — В кн.: Синтез фенолоформальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, ТПИ, 1971, с. 19—24.
134. Martin R. W. The Chemistry of Phenolic Resins. New York, J. Wiley, 1956. 298 p.
135. Коршак В. В., Саршвили И. Г., Бекасова Н. М. — В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., ВИНТИ, АН СССР, 1976. Т. 8, с. 5—66.
136. Кудишина В. А., Иванова З. Г. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 34—42.
137. Андрианов К. А. и др. — Пласт. массы, 1975, № 1, с. 72.
138. Лурье М. Г., Петрова А. П., Кардашов Д. А. — В кн.: Новые клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 20—24.
139. Валецкий П. М. и др. — В кн.: Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, ТПИ, 1974, с. 7—8.
140. Лурье М. Г., Кардашов Д. А., Петрова А. П., Валецкий П. М., Голубенкова Л. Н., Колomeец Г. А. — В кн.: Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, ТПИ, 1974, с. 46—48.
141. Пахомов В. И. — Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1973, № 3, с. 13—14.
142. Levine H. H. — Brit. Plast., 1961, v. 34, № 7, p. 395—398.
143. Петрова А. П., Лурье М. Г. — В кн.: Адгезия полимеров и адгезионные соединения в машиностроении. М., НТО «Машпром», 1976. Ч. II, с. 184—189.
144. Забродкин А. Г. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1973, с. 81—85.
145. Забродкин А. Г. — В кн.: Синтез фенолоформальдегидных клеевых смол и старение клеевых соединений. Таллин, ТПИ, 1971, с. 15—17.
146. Клокова Н. П., Волчек А. В. Теизодатчики. М., ОНТИ ЦАГИ, 1973, № 401. 220 с.
147. Соловьева В. Н., Кардашов Д. А. — В кн.: Клеи и технология склеивания/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 155.
148. Кардашов Д. А. — Бюл. обмена произв. опытом, 1958, № 11, с. 46.

149. Бек В. И., Власова-Головатая В. И. — Вестн. машиностр., 1968, № 7, с. 46—47.
150. Кардашов Д. А. — Пласт. массы, 1968, № 3, с. 49—51.
151. Фейгин Л. Л. Клеи и клеевые соединения. М., МДНТП, 1967, с. 108—110.
152. Соловьева В. Н. и др. — Пласт. массы, 1962, № 11, с. 44—48.
153. Соловьева В. Н., Бек В. И., Стальнова М. А. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 42.
154. Бек В. И. и др. — В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП, 1968. Ч. II, с. 46—48.
155. Соловьева В. Н., Кардашов Д. А., Жадова Н. С. — В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП, 1968. Ч. II, с. 54—56.
156. Соловьева В. Н., Кардашов Д. А. — Радиоэлектрон. пром., 1959, № 15, с. 17—20.
157. Соловьева В. Н., Мурина И. С., Кардашов Д. А. — Труды ВИАМ, 1959, вып. 9, с. 170—173.
158. Бродский Г. С. и др. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. I, с. 27—29.
159. Соловьева В. Н., Жадова Н. С., Колобова З. Н., Дементьева Л. А., Кардашов Д. А., Стальнова М. А. — В кн.: Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, ТПИ, 1974, с. 44—45.
160. Брагина М. Н. и др. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП, 1970. Ч. I, с. 112—116.
161. Bodnar M. Structural Adhesives Bonding. New York, J. Wiley, 1966. 420 p.
162. Wake W. C. Adhesion and The Formulation of Adhesives. New York, Appl. Science, 1976. 325 p.
163. Пат. 2575265 (США).
164. Пат. 2386012 (США); пат. 530697 (Англия).
165. Пат. 2397627 (США).
166. Machine Design, 1962, v. 34, № 28, p. 227—229.
167. Adhes. Age, 1963, v. 6, № 8, p. 52—53.
168. Ind Eng. Chem., 1962, v. 54, № 3, p. 22—26.
169. Бродский Г. С., Петров Г. С. — Вестн. техн. и экон. информ., 1957, № 4, с. 8.
170. Ткачук С. М. и др. — Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1972, № 8, с. 17.
171. Ковнер В. Я. и др. — Там же, с. 43.
172. Бродский Г. С. Клеи конструкционного назначения. М., МДНТП, 1957. 18 с.
173. Панишин Б. И. — Труды ВИАМ, 1956, вып. 5, с. 51.
174. Панишин Б. И., Мартыанова П. И., Нокина А. С. — Там же, с. 60.
175. Швецов И. Т. — Труды ВИАМ, 1956, вып. 5, с. 74; 1959, вып. 9, с. 207, 216.
176. Самойлов Б. И. — ЖТФ, 1952, т. 22, с. 888.
177. Червинская М. А. и др. — Пласт. массы, 1971, № 6, с. 11.
178. Пат. 3203828 (США).
179. Иванова З. Г., Соболевский М. В. — Пласт. массы, 1959, № 1, с. 43.
180. Кардашов Д. А. Новые клеи на основе синтетических смол для склеивания металлов и пластмасс. Л., ЛДНТП, 1964. 39 с.
181. Соболевский М. В., Кардашов Д. А., Хрипунов М. А. — В кн.: Клеи и технология склеивания/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 139.
182. Бродский Г. С., Радчик Л. Д., Червинская М. А. — Пласт. массы, 1966, № 5, с. 64.
183. Бродский Г. С. и др. — Пласт. массы, 1973, № 4, с. 29.
184. Стальнова М. А., Никулина В. Г. Исследования в области термореактивных пластмасс. М., Госхимиздат, 1959, с. 65.
185. Стальнова М. А., Раевская В. М. — Пласт. массы, 1968, № 3, с. 27—29.
186. Аарна А. Я. — В кн.: Труды Всесоюзной конференции по клеям и технологиям склеивания. Таллин, ТПИ, 1966, с. 27; Аарна А. Я., Кийслер К. Р., Кристиансон П. Г. Там же, с. 43; Шолохова А. Б., Фрейдин А. С. Там же, с. 63.

187. Аарна А. Я., Таннер Ю. А., Кристьянсон П. Г. — В кн.: Синтез фенолоформальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, ТПИ, 1971, с. 45.
188. Вабаоя Ю. Ф., Кийслер К. Р. — В кн.: Синтез фенолоформальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, ТПИ, 1971, с. 56.
189. Таннер Ю. А. и др. — В кн.: Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, ТПИ, 1974, с. 56.
190. Пахомов В. И. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП, 1970. Ч. I, с. 107—111.
191. Гриншпун С. Д., Иванов Н. А. — Машиностроитель, 1967, № 12, с. 25—27.
192. Кардашов Д. А. — Хим. наука и пром., 1957, т. 2, № 5, с. 607—612.
193. Mod. Plast., 1945, v. 23, № 2, p. 152—165.
194. Липатов Ю. С. и др. — В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП, 1968. Ч. II, с. 143—145.
195. Кудишина В. А. — Машиностроитель, 1968, № 6, с. 27—29; Кудишина В. А., Моргунова Е. Ф. — В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Полиуретаны. Киев, Наукова думка, 1970, вып. 7, с. 125—129.
196. Кардашов Д. А. — Труды ВИАМ, 1959, вып. 9, с. 144—152.
197. Клеи и их применение в технике. Тезисы докл. научн.-техн. конф. Кировскан, ГИПХ МХП, 1978. 154 с.
198. Рогов Н. С., Петрова А. П., Кардашов Д. А. — Пласт. массы, 1976, № 3, с. 63—64.
199. Петрова А. П., Коротков Ю. В. Основные технологические и организационные рекомендации по применению клеев для склеивания инструмента. М., ВИМИ, 1975. 76 с.
200. Петрова А. П. — В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 4—10.
201. Рогов Н. С., Петрова А. П. — В кн.: Клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1976, с. 37—40.
202. Артамохин Н. И., Михеева В. В., Шаронова М. С. — Машиностроитель, 1967, № 12, с. 32.
203. Титова Л. А., Кузьмин В. Н. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. I, с. 38—41.
204. Новодержкин Ю. В., Кравченко В. К., Козина Э. А. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1973, с. 30—33.
205. Козина Э. А., Новодержкин Ю. В., Кузьмин В. Н. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1973, с. 34—36.
206. Bodnar M. J., Kelly E. R. — Adhes. Age, 1959, v. 2, № 4, p. 29—30.
207. А. с. 362859 (СССР).
208. Plastics, 1969, v. 34, № 3781, p. 341; Adhes. Age, 1971, v. 14, № 6, p. 12.
209. Chem. Week, 1963, v. 93, p. 43.
210. Gerbet D. — Plaste u. Kautschuk, 1971, Bd. 18, № 1, S. 7.
211. А. с. 385982 (СССР).
212. Пат. 3338101 (США).
213. А. с. 372243 (СССР).
214. Перри Г. А. Склеивание армированных пластиков. М., Судпромгиз, 1962. 256 с.
215. Кардашов Д. А., Лезнов Н. С., Нурждина В. П. — Хим. пром., 1945, № 2, с. 5; Кардашов Д. А. — Высокомол. соед., 1946, № 5, с. 9.
216. Губенко А. Б. и др. — Пласт. массы, 1964, № 3, с. 63.
217. Чистяков А. М. и др. — Пласт. массы, 1967, № 5, с. 53.
218. Артамохин Н. И., Михеева В. В., Шаронова М. С. — Машиностроитель, 1967, № 12, с. 34—37.
219. Князева И. Н. и др. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП, 1970. Ч. II, с. 37—39.
220. Медведева Ф. М. и др. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. I, с. 12—14.
221. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962. 501 с.

222. Кудишина В. А., Андрианов К. А., Жданов А. А. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП, 1970. Ч. I, с. 25—30.
223. Кудишина В. А., Иванова З. Г. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 34.
224. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., Химия, 1975. 296 с.
225. Кейгл Ч. Клеевые соединения. Пер. с англ./Под ред. Д. А. Кардашова. М., Мир, 1971. 296 с.
226. Кудишина В. А., Андрианов К. А., Жданов А. А. — В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП, 1968. Ч. II, с. 64.
227. Кудишина В. А. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1973, с. 109.
228. Пахомов В. И. — В кн.: Клеи и технология склеивания/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 126.
229. Медведева А. М. и др. — Произв.-техн. бюл., 1965, № 11, с. 27.
230. Шапатын А. С. и др. — В кн.: Новые полимерные материалы, их переработка и применение в машиностроении. М., НТО «Машпром», 1972, с. 208.
231. Кудишина В. А., Минаков В. Т., Мокишина И. В. — Пласт. массы, 1976, № 8, с. 72.
232. Жеребков С. К. и др. — В кн.: Клеи и технология склеивания/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 157.
233. Соловьева В. Н., Кудишина В. А., Мизикин А. И. Там же, с. 150; Кардашов Д. А. и др. — Пласт. массы, 1959, № 1, с. 40.
234. Харитонов Н. П., Веселов П. А., Казанец А. С. — В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., Наука, 1969, с. 402—405.
235. Mater. Eng., 1974, v. 79, № 5, p. 91.
236. Adhes. Age, 1974, v. 17, № 6, p. 27—31.
237. Барановская Н. Б. и др. — В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. 1961, вып. 6, с. 208—210.
238. Торопцева Т. Н. и др. — В кн.: Клеи и технология склеивания. Таллин, ТПИ, 1966, с. 231.
239. Северный В. В. и др. — Приборы и техника эксперимента, 1972, № 3, с. 176—179.
240. Ерина В. В., Иванова Р. И. — Вестн. машиностр., 1978, № 6, с. 64—65.
241. Mater. Eng., 1973, v. 77, № 5, p. 60—62; Engineering, 1973, v. 213, № 9, p. 632—637.
242. Aviation Week a. Space Technology, 1965, v. 82, № 23, p. 31.
243. Covington M. — Rubb. World, 1970, v. 162, № 5, p. 77—78.
244. Граймс Р. Карбораны. Пер. с англ./Под ред. А. Ф. Жигача. М., Мир, 1974. 264 с.
245. Харитонов Н. П., Худобин Ю. И., Кротилов В. А. — В кн.: Температуроустойчивые защитные покрытия. Л., Наука, 1968, с. 316—326.
246. Веселов П. А. и др. Труды конференции по электронной технике, 1971, т. VI, вып. 5 (31), с. 73—80.
247. Machine Design, 1969, v. 41, № 11, p. 175—178.
248. А. с. 447425 (СССР).
249. Пат. 3445427 (США).
250. Сычев М. М. Неорганические клеи. Л., Химия, 1974. 160 с.
251. Боявленская Г. А., Крылов О. С., Сычев М. М. — В кн.: Применение неорганических адгезивов и вяжущих в технике. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1975, с. 7—8.
252. Обуховская О. Ф., Хенкина Х. Г. — В кн.: Клеи и клеевые соединения. М., МДНТП, 1967, с. 72—76.
253. Медведева И. Н., Крылов О. С., Сычев М. М. — В кн.: Применение неорганических адгезивов и вяжущих в технике. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1975, с. 12—13.
254. Петрова А. П., Рашкован И. Л., Лукина Н. Ф. — В кн.: Применение неорганических адгезивов и вяжущих в технике. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1975, с. 17—18.

255. Петрова А. П. — В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 4—10.
256. Румянцев П. Ф., Соколова Н. А. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1973, с. 51—52.
257. Белицкий М. Е., Абзгильдин Ф. Ю., Тресвятский С. Г. — Порошковая металлургия, 1968, № 5 (65), с. 101—106.
258. А. с. 191883 (СССР).
259. Клокова Н. П., Волчек А. В. Тензодатчики. М., ОНТИ ЦАГИ, 1973, № 401. 220 с.
260. Adhes. Age, 1965, v. 8, № 3, p. 27—31.
261. Рязанов К. Б., Толманский И. С. Радиотехнические электроизоляционные материалы. М., Энергия, 1967. 32 с.
262. Wuich W. — Plasterarbeiter, 1975, Bd. 26, № 2, S. 93—94.
263. Заманский И. М., Недопекина С. Г. Синтетические клеи в авиационной технике. М., ОНТИ ВИАМ, 1964. 22 с.
264. Whitney J. B. — In: Symposium on Adhesives for Structural Applications. New York—London, Intersc. Publ., 1962, p. 113—119.
265. А. с. 1807540 (СССР).
266. Базарова Ф. Ф. Органические и неорганические полимеры в конструкциях РЭА. М., Советское радио, 1974. 160 с.
267. Rev. Sci. Instrum., 1972, v. 43, № 10, p. 1560.
268. Пат. 3429759 (США).
269. Adhes. Age, 1961, v. 4, № 11, p. 32.
270. Steel, 1961, v. 148, № 13, p. 163.
271. Adhes. Age, 1968, v. 11, № 12, p. 10.
272. Adhes. Age, 1968, v. 11, № 3, p. 10.
273. Adhes. Age, 1970, v. 13, № 3, p. 11.
274. Kunststoffe, 1969, Bd. 59, № 10, S. 685—687.
275. Раевский Н. П., Павлова Т. Т., Смыслов И. И. — В кн.: Клеи и клеевые соединения. М., МДНТП, 1967, с. 88—97.
276. Бажанова Е. В., Смыслов И. И. — Машиностроитель, 1967, № 12, с. 22—23.
277. Тихомирова О. И. — В кн.: Научные проблемы соединения материалов галлиевыми пастами. М., НТО «Машпром», 1972, с. 6—10.
278. Тихомирова О. И. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП, 1970. Ч. II, с. 103—107.
279. Тихомирова О. И. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1973, с. 87—91.
280. Гржимальский Л. Л., Коромылова Г. И. — Машиностроитель, 1967, № 12, с. 22—23.
281. Тихомирова О. И. и др. Там же, с. 23—25.
282. Пятыхев В. И., Янская М. С. — В кн.: Научные проблемы соединения материалов галлиевыми пастами. М., НТО «Машпром», 1972, с. 32—36.
283. Рощина Т. А. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП, 1970. Ч. II, с. 119—120; Закстельская О. А., Тихомирова О. И., Смирнова Г. И. — Вестн. машиностр., 1978, № 6, с. 65—71.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Термопластичные клеи представляют собой композиции на основе полиолефинов, полимеров и сополимеров винилхлорида, поливинилового спирта, производных акриловой и метакриловой кислот, полиамидов и гетерополиариленов. Большую группу клеев составляют композиции, основой которых являются различные синтетические каучуки. Особенности таких клеев — хорошая эластичность и относительно невысокая теплостойкость. Последнее обстоятельство в значительной мере ограничивает области их применения. Клеи на основе полигетероариленов, полиакрилатов и каучуков используются для склеивания металлов между собой и с различными пластическими массами, резинами и другими материалами в силовых конструкциях [1]. Остальные клеи на основе термопластичных полимеров применяются главным образом для склеивания неметаллических материалов в изделиях несилового назначения. Поэтому ниже они будут рассмотрены весьма кратко и только в тех случаях, когда они участвуют в создании конструкций силового назначения.

Клеи на основе термопластичных полимеров применяются чаще всего в виде растворов в органических растворителях или в мономерах, в виде форполимеров, представляющих собой вязкие жидкости, а также в виде клеящих лент и пленок. Методы получения клеев из термопластичных материалов в большинстве случаев аналогичны описанным выше методам изготовления клеевых композиций на основе термореактивных полимеров.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА

Поливинилхлоридные клеи находят применение главным образом для склеивания поливинилхлоридных пластиков. Растворителями являются смеси ацетона с бензолом или трихлорэтиленом и тетрагидрофуран. Гораздо более широко используется перхлорвиниловая смола, хорошо растворимая в кетонах, дихлорэтаноле, бутилацетате, хлорбензоле и обладающая лучшими, чем поливинилхлорид, адгезионными свойствами. Состав, свойства и назначение клеев на основе поливинилхлорида и перхлорвиниловой смолы приведены в табл. 2.1. Помимо перечисленных в таблице известны и другие клеи — ВК-10, ВК-16, ПХВ, МВ-1, виникс, основным

назначением которых является склеивание пленочных поливинилхлоридных материалов, тканей и других неметаллических материалов [2, 4].

За рубежом известны многочисленные варианты клеевых композиций на основе перхлорвиниловой смолы, поливинилхлорида и их модификаций [3].

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ И ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Клеи на основе поливинилового спирта, чаще всего представляющие собой растворы полимера в воде или в органических растворителях, нашли ограниченное применение для склеивания тканей и некоторых целлюлозных материалов. Они образуют относительно непрочные и неводостойкие клеевые соединения, которые можно эксплуатировать в среде бензина, керосина и масел.

Ацетали поливинилового спирта используются главным образом как компоненты эпоксидных и фенолоформальдегидных клеев, а в немодифицированном виде находят применение при склеивании стекла и получения триплекса. Прочность клеевых соединений, выполненных пластифицированной поливинилбутиральной пленкой, при 20 °С достигает 25 МПа, однако теплостойкость этих соединений не превышает 60 °С; прочность при этом составляет всего лишь около 20% от исходной.

Наибольший интерес представляют клеи на основе поливинилацетата. Это — твердые или вязкие продукты, растворимые в спиртах, кетонах, эфирах уксусной кислоты и других органических растворителях. Полимеры винилацетата бесцветны, прозрачны, светостойки, не имеют запаха, не токсичны, совмещаются со многими другими полимерами. При температурах выше 130 °С они разлагаются с выделением уксусной кислоты.

Клеи на основе поливинилацетата предложены для склеивания тканей, стекла, дерева и металлов. К недостаткам поливинилацетатных клеев относятся их текучесть на холоду, невысокая водостойкость и ограниченная стойкость при повышенных температурах. При склеивании металлов возможна их коррозия в результате выделения уксусной кислоты при гидролизе полимера.

Поливинилацетатные клеи представляют собой растворы полимера в летучих органических растворителях, в реактивных растворителях или водно-эмульсионные системы [5]. В качестве растворителей обычно используют метил- или этилацетат, ацетон, толуол и др. Концентрация полимера в них колеблется от 25 до 70%.

Поливинилацетатные клеи, не содержащие летучих растворителей, представляют собой растворы полимеров в реактивных растворителях или низкомолекулярные полимеры без растворителей. В качестве реактивного растворителя рекомендуется винилацетат, а также продукт частичной полимеризации винилаце-

Таблица 2.1. Состав, свойства и назначение клеев на основе

Марки	Состав	Внешний вид	Концентрация, %
Ц-1	Раствор поливинилхлорида в циклогексаноне	Бесцветная вязкая жидкость	12—13
Марс	Раствор перхлорвиниловой смолы, эпоксиды и смолы № 101К в органических растворителях	Жидкость коричневого цвета	Не менее 25
ХВК-2а	Раствор перхлорвиниловой смолы в органических растворителях с добавлением алкидной смолы и дибутилфталата	Светло-серая жидкость	24—32
Перхлорвиниловый	Раствор перхлорвиниловой смолы в органических растворителях с добавлением пластификатора	Однородный раствор	Не менее 18
ПЭД-Б	Смесь перхлорвиниловой смолы и эпоксидного олигомера, отвердитель — полиэтиленполиамин	Двухкомпонентный клей	Не менее 22
ПН-Э	Раствор поливинилхлорида в органических растворителях с добавлением дибутилфталата и каучука СКН-26, совмещенного с эпоксидным олигомером ЭД-20, отвердитель — полиэтиленполиамин	Жидкость от желтого до темно-коричневого цвета	—
Клей для склеивания стальных деталей кузова автомобиля «Жигули»	Поливинилхлорид, модифицированный эпоксидным олигомером	Пастообразная масса серого цвета	Не менее 87

поливинилхлорида и перхлорвиниловой смолы

Вязкость	Время высыхания	Клеящая способность	Срок хранения	Назначение
—	10—15 мин	Полоски поливинилхлоридной пленки после склеивания не должны смещаться при натяжении руками	—	Склеивание изделий из поливинилхлоридной пленки
По ВЗ-4 не более 4,5 с	Не более 40 мин	Прочность при отслаивании полоски кирзы не менее 60 Н	6 мес.	Склеивание стекла, фарфора, дерева, фанеры и других материалов
По ВЗ-1 15—40 с	Не более 1 ч	Прочность клеевого соединения ткани АОД с фанерой не менее 400 Н/м	6 мес.	Приклеивание хлопчатобумажной ткани к фанере, древесине и металлам
По шариковому вискозиметру 10—30 с	Не более 25 мин	Прочность клеевого соединения полоски поливинилхлоридного пластика шириной 50 мм не менее 30 Н	6 мес.	Склеивание изделий из пластмасс на основе поливинилхлорида
По ВЗ-4, не менее 50 с	—	—	—	Приклеивание винипласта и поливинилхлоридного пластика к металлу, дереву, бетону и другим материалам
По Форду—Энглери не более 150 с	—	Прочность при сдвиге клеевых соединений поливинилхлоридного пластика между собой, с металлом и пенопластом ПХВ-1 не менее 0,2 МПа	Не более 1 года	Склеивание поливинилхлоридного пластика с металлами и пенопластом
По Брукфельду 500—800 Па·с	Время отверждения при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ —2 ч	Прочность при сдвиге клеевого соединения стали при $23—25^\circ\text{C}$ 11 МПа	Без отвердителя не менее 3 мес., жизнеспособность клея 20 сут	Склеивание стальных деталей кузова автомобилей

Т а б л и ц а 2.2. Состав, свойства и назначение

Марки	Состав	Внешний вид	Кон- цент- рация, %, не менее	Вязкость, с	
Поливинилаце- татная эмуль- сия НВ СВ ВВ	Пластифицирован- ная дибутилфтал- латом водная эмульсия поли- винилацетата	Эмульсия бе- лого цвета	50 50 50	Без дибутил- фталата	С дибу- тилфтал- латом 10—15 15—40 Не менее 21 Не менее 40
Клей синтети- ческий	Смесь поливи- нилацетатной эмульсии марок СВ и ВВ с ди- бутилфталатом	Эмульсия бело- го цвета	50	Не менее 15	
Клей поливи- нилацетатный	Поливинилаце- татная эмуль- сия марки СВ, пластифициро- ванная дибутил- фталатом	Жидкость бе- лого цвета		—	
А	без воды		50	Не менее 120—140	
Б	с 10% дистил- лированной водой		45	Не менее 25—30	
ГИПК-61	Спиртоацетоновый раствор поливи- нилацетата, мо- дифицирован- ного феноло- формальдегид- ным олигомером с добавлением природной смо- лы	Жидкость ко- ричневого цвета	40	Не более 260	

тата. В композицию вводят инициатор полимеризации. При приготовлении таких клеев в качестве добавок используют канифоль, модифицированную алкидной смолой, шеллак и другие природные и искусственные смолы с целью улучшения текучести и адгезионных свойств клеев.

Дешевы, негорючи и совершенно безвредны водно-эмульсионные клеи. Для их приготовления используются полимеры с молекулярной массой 5000—10 000, получающиеся полимеризацией

pH	Условия склеивания	Прочность клеевого соединения	Срок хранения	Назначение
4,5—6,0 4,5—6,0 4,5—6,0	Комнатная температура	—	Пластифицированная эмульсия имеет срок хранения 6 мес.	Склеивание материалов для облицовки полов и стен
—	Не более 1 ч при комнатной температуре	90—280 Н (образец площадью 15×20 мм)	6 мес. при температуре не ниже +5 °С	Склеивание древесины и тканей
	Склеивание производится путем нанесения клея на склеиваемые поверхности при 20 °С; максимальная прочность достигается через 2—3 ч	—	12 мес.	Склеивание стекла, дерева, картона, фарфора, ткани и других неметаллических материалов
4,5—6,5	—	Прочность при равномерном отрыве клеевого соединения образцов полистирольных плит размером 60×40×20 мм со склеиваемой поверхностью 16 см ² не менее 0,04 МПа при 20 °С	3 мес.	Склеивание полистирольных плит

мономера в водной среде в присутствии инициатора и эмульгаторов. В строительной технике поливинилацетатные эмульсионные клеи используются для крепления облицовочных и других строительных материалов к бетону. Эмульсии обычно содержат 35—60% полимера, содержание мономера не превышает 1%; вязкость колеблется в пределах — от 0,3 до 7 Па·с.

Поливинилацетатная эмульсия, выпускаемая отечественной промышленностью, получается в водной среде при 65 °С. Инициатор

тором реакции служит перекись водорода, эмульгатором — поливиниловый спирт, регулятором рН среды — муравьиная кислота [5]. Поливинилацетатная эмульсия хорошо совмещается с дибутилфталатом и некоторыми другими пластификаторами. Пластифицированная эмульсия может храниться в течение 6 мес. при 5—40 °С. Непластифицированная эмульсия нестойка к действию низких температур [6].

Состав, свойства и назначение отечественных поливинилацетатных клеев приведены в табл. 2.2. Известны и другие поливинилацетатные клеящие композиции, близкие по свойствам к описанным выше и применяющиеся преимущественно для склеивания неконструкционных материалов [2].

За рубежом известно очень большое число поливинилацетатных клеев. Основное их назначение — склеивание бумаги, дерева, стекла, кожи, ткани, керамических материалов, металлической фольги и некоторых пластмасс [3].

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

В качестве основных компонентов акрилатных клеев нашли применение полимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот, некоторые полифункциональные производные метакриловой кислоты и эфиры α -цианакриловой кислоты. В качестве клеев могут быть использованы и мономеры — некоторые эфиры этих кислот, а также продукты полимеризации этих мономеров в растворителях, в эмульсиях и в массе, растворы полимеров в соответствующих мономерах или в органических растворителях.

Растворы полиметилметакрилата в органических растворителях применяются для склеивания термопластов. Однако они оказывают агрессивное действие на склеиваемые материалы. Так, метакриловые клеи, содержащие мономеры и растворители, вызывают образование микротрещин на поверхности полиметилметакрилата (органического стекла).

Известны клеи на основе эфиров акриловой кислоты, которые находят применение для создания клеесварных соединений (КС-609) и для приклеивания абразивных материалов (бутакирил). Клей КС-609 представляет собой раствор 40 масс. ч. полибутилметакрилата в бутилметакрилате (60 масс. ч.), в который добавляют 50 масс. ч. кварцевой муки. Отверждается клей без нагревания в присутствии окислительно-восстановительной системы перекись бензоил — диметиланилин. Жизнеспособность клея 4,0—4,5 ч с момента введения диметиланилина [7]. Клей бутакирил состоит из порошка сополимера метилового и бутилового эфиров метакриловой кислоты и метилметакрилата с добавкой ускорителя (жидкость). Клей отверждается при комнатной температуре при смешении порошка и жидкости в течение 75 мин. Теплостойкость клеевых соединений — до 80 °С.

**Таблица 2.3. Состав и свойства клеев холодного отверждения
на основе эфиров цианакриловой кислоты**

Марки	Состав	Содержание азота, %	Срок хранения, мес.	Вязкость $\times 10^3$, Па·с	Модуль упругости, МПа	Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений дуралюмина, МПа	
						при 20 °С	после выдержки в воде в течение 10 сут
Циакрин-ЭО	Этиловый эфир цианакриловой кислоты	—	12	3	1570	18,0	8,5
Циакрин-ЭД	Смесь этилового эфира цианакриловой кислоты с диаллилфталатом	10,40—11,01	12	3	930	16,5	9,0
Циакрин-ЭП	Смесь этилового эфира цианакриловой кислоты (90%) и дибутилфталата (10%)	8,82—9,42	12	3	800	17,0	9,5
Циакрин-ЭПЗ	Смесь этилового эфира цианакриловой кислоты, дибутилфталата и полимера этилцианакрилата	10,40—11,01	6*	15—20	1300	16,0	9,6

* При температуре не выше 5 °С.

Известны и другие отечественные клеи на основе производных акриловой и метакриловой кислот. Однако клеевые соединения на их основе обладают невысокой прочностью, их теплостойкость достигает всего 50—60 °С. Назначение этих клеев — склеивание теплоизоляционных и других неметаллических материалов. Некоторого улучшения прочностных характеристик удастся достигнуть, вводя в композиции полифункциональные соединения (полиэфир-акрилаты, аллиловые производные), а также полиизоцианаты [2, 8].

За рубежом акриловые и метакриловые клеи получают, в частности, в виде растворов полимеров в мономерях. Под марками Agomet R и Agomet E такие клеи выпускаются в ФРГ; разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на этих клеях достигает 10 МПа при 100 °С [9].

Высокой клеящей способностью обладают соединения на основе алкил(арил)цианакрилатов. Ими можно склеивать металлы, стекло, дерево, резину, пластические массы и другие неметаллические материалы [10—12]. Клеи не содержат растворителя,

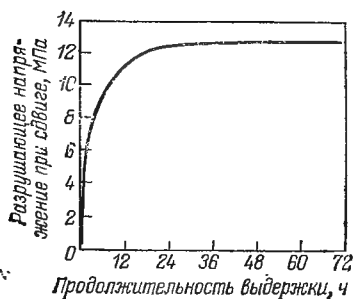


Рис. 2.1. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на клею циакрин от продолжительности выдержки при 20 °С.

ва 3—5 мин. Клеи хранят в запаянных полиэтиленовых ампулах. Известны различные марки отечественных цианакрилатных клеев под названием циакрин, отличающиеся химическим составом и свойствами (табл. 2.3) [10, 11].

Важным преимуществом и одновременно свойством, сдерживающим широкое использование цианакрилатных клеев, является быстрота склеивания. Не всегда удобно и то, что клеи хранятся в запаянных полиэтиленовых емкостях. Однако в приборостроении, в машиностроении, для крепления различных тензорезисторов, датчиков в шахтах для определения напряжения в горных породах и в других случаях, когда площадь склеивания относительно невелика, цианакрилатные клеи являются весьма эффективными [12]. Широкое применение цианакрилатные клеи нашли в медицине [13].

Наращение прочности клеевых соединений на клеях циакрин при комнатной температуре заканчивается через 48 ч после склеивания (рис. 2.1). Прочность клеевых соединений дуралюмина на клею циакрин-30 при различных температурах характеризуется следующими данными:

	—60 °С	20 °С	100 °С
Разрушающее напряжение, МПа			
при сдвиге	10,1	15,4	11,3
при равномерном отрыве	22,0	22,0	22,6
Прочность при неравномерном отрыве, кН/м	3	10	7

Клеевые соединения на клеях циакрин обладают удовлетворительной стойкостью к действию воды и хорошей стойкостью к бензину, топливу и минеральному маслу. Для повышения термостойкости и снижения водопоглощения в состав композиций вводят бифункциональные соединения. Так, введение цикlopентадиена и глицидилметакрилата повышает водостойкость, добавки диаллилфталата приводят к улучшению термостойкости (табл. 2.4).

В клеевые композиции могут быть введены и различные наполнители, пластификаторы — дибутилфталат, трифенилфосфат, а также полимеры цианакрилатов и метакрилатов. Введение наполнителей и полимеров положительно сказывается на прочност-

Т а б л и ц а 2.4. Влияние добавок бифункциональных соединений на клеящие свойства метилцианакрилата

Бифункциональные соединения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
название	количество, %	при 20 °С	при 150 °С	после выдержки в воде в течение 15 сут (20 °С)
Без добавок	—	139	97	50
Диаллилфталат	10,0	145	122	64
Дивинилбензол	0,5	135	50	84
Циклопентадиен	1,0	152	71	96
Глицидилметакрилат	5,0	115	4	105

ных свойствах, теплостойкости и технологии применения клеев, в особенности при склеивании пористых материалов [12, 14]. При старении клеевых соединений их прочность не снижается [15].

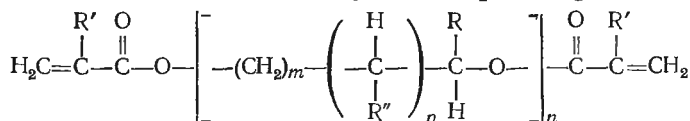
За рубежом производятся и широко используются цианакрилатные клеи для быстрого склеивания различных пластмасс, металлов, дерева, резин, пробки, кожи и др. К таким клеям относятся Истмэн 910 (США), Арон-Альфа (Япония), Тиокс (Швейцария) и др. [16—19]. Клей Тиокс (фирма «Schellkopf») представляет собой мономер цианакрилата, не содержащий растворителя. Одна капля клея позволяет склеить 5 см² поверхности. Клей устойчив к действию кислот и разбавленных щелочей, выдерживает нагревание до 120 °С (кратковременно — до 140 °С), длительное воздействие горячей воды с температурой до 70 °С; кипящая вода разрушает клей через 24 ч. Теплостойкость клея — 165 °С.

Цианакрилатные клеи предлагается использовать для сборки электронной аппаратуры, крепления тензорезисторов, уплотнения болтовых соединений [20].

АНАЭРОБНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Анаэробными называются клеевые композиции, способные отверждаться без доступа воздуха и не содержащие растворителей. В современном машиностроении анаэробные клеи нашли исключительно широкое применение для надежной контровки, фиксации или уплотнения любых механических узлов. С помощью современных анаэробных композиций можно обеспечить контровку и уплотнение резьбовых соединений, болтов и шпилек, фиксировать положение штифтов без прессовой посадки, закреплять детали с высокими аксиальными нагрузками по окружности со свободной посадкой (втулки, шестерни, роторы и т. д.), уплотнять подшипники скольжения, трубопроводы холодильных сред, обеспечивать стойкость элементов конструкций в различных агрессивных средах, герметизировать литейные раковины [21]. В ряде случаев применение анаэробных клеев позволяет заменять пайку и сварку.

Основой большинства современных анаэробных композиций являются сложные эфиры общей формулы [22—27]



где R = H, CH₃, C₂H₅, CH₂OH, CH₂O-C-C=CH₂; R' = H, Cl, CH₃;

R'' = H, OH, O-C-C=CH₂; m = 1—4; n ≥ 2; p = 0 или 1.

Обычно используют сложные и смешанные эфиры акриловой и метакриловой кислот, а также эфиры ди-, три-, тетра-, пента- и полиэтиленгликолей с фталевой, малеиновой, акриловой, себациновой и малоновой кислотами. Кроме того, в композиции вводят различные полимерные загустители, пластификаторы, ингибиторы и окислительно-восстановительные системы. Для регулирования вязкости в качестве загустителей композиций предложены полистирол, полиакрилаты и другие соединения. В качестве пластификаторов применяют моноакриловые эфиры высших алифатических спиртов и диметакриловые эфиры полигликолей. В качестве неорганических наполнителей и тиксотропных добавок можно использовать аэросил, диоксид титана, мел и другие вещества [37]. Некоторые свойства отечественных анаэробных композиций марки анатерм приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Свойства анаэробных материалов анатерм*

Марки	Вязкость при 25 °С, Па·с	Разрушающее напряжение, МПа		Назначение
		при сдвиге	при сдвиге с трением	
Анатерм-2	6000	8,0—15,0	8,0—15,0	Стопорение резьбовых соединений, стоек в агрессивных средах
Анатерм-5	600	12,5—17,5	12,5—17,5	Стопорение резьбовых соединений
Анатерм-6	25000	11,0	10,0	Стопорение и уплотнение резьбовых соединений, фиксация гладких труб, фланцев и трубопроводов
Анатерм-8	25000	6,0	6,0	То же
Анатерм 35ВТ	35000	8,0—9,0	0,2	Уплотнение фланцев

* Продолжительность отверждения 24—48 ч; интервал рабочих температур — от —60 до 125 °С (длительно).

Основой анаэробных клеев могут быть также олигоэфиракрилаткарбонаты (композиции марки ВАК) [38]. Композиции ВАК характеризуются вязкостью, находящейся в пределах от 0,25—3 Па·с. Время желатинизации 5—15 мин. Продолжительность отверждения всего 2—12 ч. Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге составляет 8—20 МПа, а разрушающее напряжение при сдвиге с трением 10—30 МПа (20 °С). Основное назначение анаэробных клеев стопорение и уплотнение резьбовых соединений, герметизация литья и сварных швов, монтаж технологической оснастки, а также использование в качестве компенсирующего заполнителя. Применение композиций позволяет упростить процесс сборки деталей и повысить надежность и качество работы конструкций.

Анаэробные композиции могут быть двух- и однокомпонентными. Первые состоят из двух растворов, в одном из которых находится катализатор полимеризации, а в другом — ускоритель разложения катализатора. При соединении этих растворов начинается быстрая полимеризация. В качестве катализаторов используют гидроперекиси (кумила, метилэтилкетона, диизопропилбензола и др.) в количествах от 1 до 10%. Для ускорения разложения гидроперекисей вводят третичные амины.

Растворы солей металлов переменной валентности, изоцианатов и аминов в инертных растворителях могут применяться как модификаторы склеиваемых поверхностей. В качестве ингибиторов полимеризации применяют гидрохинон, 1,4-бензохинон, 2,5-дитрет-бутилгидрохинон и др.

Эффективность процесса отверждения анаэробных композиций зависит от таких факторов, как чистота обработки соединяемых поверхностей и температура отверждения. Кроме того, существенное значение имеет активность соединяемых материалов: медь и медные сплавы ускоряют процесс отверждения, все неметаллические материалы и металлы, подвергнутые поверхностной обработке (анодирование, кадмирование и т. д.), а также нержавеющие стали относятся к неактивным; нейтральными являются углеродистые стали. Ингибирующее действие указанных выше материалов устраняется нанесением на одну из соединяемых поверхностей таких веществ (активаторы), как, например, раствор меркаптабензоктазола и диметиланилина в смеси треххлорэтана и изопропилового спирта.

Интервал рабочих температур анаэробных композиций — от —200 до 150—200 °С; при 250 °С допускается кратковременная эксплуатация. Рис. 2.2 иллюстрирует возможности применения анаэробных композиций [28—30].

При использовании анаэробных композиций при контровке после отверждения образуется твердый полимер с контролируемым моментом кручения, который даже в случае разрушения полимера обеспечивает фрикционный эффект в резьбе и передает крутящий момент на несколько полных витков резьбы. Это обус-

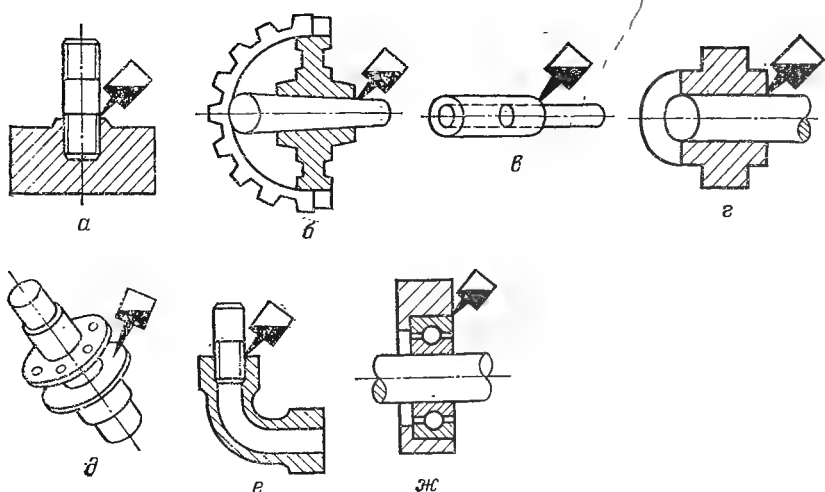


Рис. 2.2. Схемы применения анаэробных композиций:

а — контровка шпилек; б — бесшпоночная посадка шестерни на вал; в — герметизация соединенный типа «труба в трубе» (вместо пайки); г — посадка втулки на вал (вместо прессовой посадки); д — уплотнение фланцевого соединения; е — герметизация резьбовых соединений трубопроводов; ж — посадка подшипников (вместо прессовой посадки и завальцовки).

ловливает устойчивость всех видов резьбовых соединений к ударам и вибрации [39].

Контровка резьбовых соединений (винт, болт, шпилька, гайка) с помощью анаэробных продуктов позволяет исключить применение контрящих приспособлений, а следовательно, удешевить операцию контровки, повысить прочность соединения за счет увеличения площади сцепления с 30 до 100%, устранить напряжения, деформации и исключить срыв резьбы, а также повысить вибропрочность, обеспечить герметичность соединения и предохранить его от коррозии.

Анаэробные продукты обладают способностью обеспечивать полный контакт сопрягаемых поверхностей, что позволяет повысить прочность при сдвиге в 5 раз по сравнению с прочностью аналогичных деталей с прессовой посадкой и дает возможность устанавливать детали с подвижной посадкой, обеспечивать герметичность, вибропрочность и предохранять узлы от коррозии.

С помощью анаэробных композиций герметизируют пористое литье, поры сварных швов, гладкие трубы (вместо пайки и сварки), трубопроводы с резьбой для жидкостей, газов и хладагентов, фланцевые соединения всех видов.

Большой интерес представляют анаэробные клеящие композиции, особенностью которых является повышенная клеящая способность, обусловленная введением адгезионных добавок, в частности монозамещенных акриловых эфиров гликолей [31], циклоалифатических спиртов [32] или производных поликарбоновых кислот (пиромеллитовой, фталевой, антраценттетракарбоновой,

дифенилтетракарбоновой). Кроме того, в качестве адгезионных добавок можно вводить акриловую и метакриловую кислоты, их амиды и нитрилы [34]. Отверждаются они по радикальному механизму в присутствии гидроперекисей [33—35]. Ниже в качестве примера приведены примеры составов анаэробных клеев на основе триэтилен- и тетраэтиленгликольметакрилатов [36].

1) К 490 см³ триэтиленгликольдиметакрилата добавляют 14 см³ гидроперекиси кумола, 10 г бензосульфимида, 0,07 см³ аминпропанола, 40 см³ акриловой кислоты и 225 г сополимера стирола с этилакрилатом [80; 20]. Жизнеспособность этой композиции более 30 мин при 82 °С, разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений стали после отверждения в течение 20 мин при 121 °С составляет 27,4 МПа.

2) 4 см³ гидроперекиси кумола, 3 г бензосульфимида, 0,01 см³ бензохинона, 0,02 см³ аминпропанола, 25 г полиацетальформамида и 17 см³ акриловой кислоты вводят в тетраэтиленгликольдиметакрилат. После выдержки в течение 10 мин при 150 °С прочность соединения при сдвиге достигает 33,6 МПа.

КЛЕИ-РАСПЛАВЫ

Клеи-расплавы представляют собой не содержащие растворителя термопластичные композиции, которые при нагревании переходят в вязкотекучее состояние и быстро возвращаются в твердое состояние при охлаждении до комнатной температуры. Основное назначение — склеивание неметаллических материалов в легкой промышленности, полиграфической и некоторых других отраслях народного хозяйства [40].

Клеями-расплавами могут быть композиции на основе полиэфиров, полиамидов и сополимеров этилена с винилацетатом. К отечественным клеям-расплавам относятся композиции КГ-16-20 (сополимер фталевой и терефталевой кислот с этиленгликолем) с температурой размягчения 200—205 °С, полиамидные клеи-расплавы 69Т и Ктилол-11 и др. [40].

За рубежом выпускаются клеи расплавы различных марок [41]. Сообщается о возможности применения клеев-расплавов для склеивания металлов [42], изготовления металлопластов [43] и соединения пластмасс [44].

КЛЕИ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Гетероциклические полимеры являются основой органических клеевых систем с высокой теплостойкостью. Наибольшее значение имеют полибензимидазолы, полиимиды, полихиноксалины, полиоксадиазолы, политриазолы, полиимидазохиназолины и др. [45]. Клеи на основе перечисленных полимеров могут длительно работать при 260—315 °С и кратковременно при 540 °С. Они склеивают нержавеющие стали, титановые и бериллиевые сплавы, теплоустойчивые алюминиевые сплавы, а также боро- и углепластики с металлами. Их применяют также для склеивания сотовых конст-

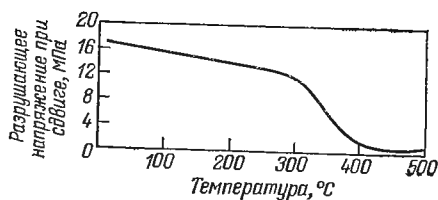


Рис. 2.3. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений стали на клее ПБИ-1К от температуры.

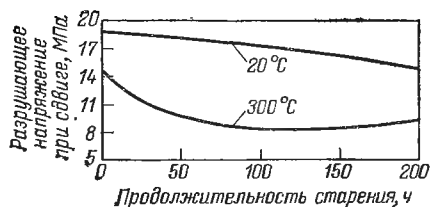


Рис. 2.4. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений стали на клее ПБИ-1К от продолжительности старения при 300°C (температуры испытания 20 и 300°C).

рукций из металлов и термостойких неметаллических материалов [46].

Наибольшую прочность клеевых соединений обеспечивают полибензимидазольные клеи, однако они не способны длительно работать при температурах выше 300°C. Полиимидные композиции образуют менее прочные клеевые соединения, сохраняя прочность в течение длительного времени. Некоторые полиимидные клеи способны длительно работать при 260 (12 000 ч) и 315°C (2000) и кратковременно при 350°C.

Полибензимидазольные клеи характеризуются высокой атмосферо- и тропикостойкостью, стойкостью к действию агрессивных сред и высокой прочностью при криогенных температурах. Отверждаются они при высокой температуре — до 320°C. Выпускаются жидкими и пленочными.

Отечественный полибензимидазольный клей марки ПБИ-1К [47, 48] получают на основе полибензимидазола марки ПБИ-1, антиоксиданта (соединение сурьмы) и мелкодисперсного асбеста. Клей используют в жидком виде (растворитель диметилформамид), однако на его основе может быть приготовлен пленочный клей, армированный стеклянной тканью или неармированный. Клей наносят в два слоя, после нанесения первого слоя дается открытая выдержка при комнатной температуре в течение 20 мин, после нанесения второго слоя производят выдержку сначала при 20°C (20 мин), затем при 100°C (30 мин) и при 170°C (60 мин). Клей отверждается при 320°C в течение 2 ч под давлением 0,8 МПа.

Клеевые соединения на клее ПБИ-1К имеют высокую прочность при сдвиге при температурах до 300°C (рис. 2.3). Прочность соединений при неравномерном отрыве при 20 и 300°C составляет соответственно 170 и 20 кН/м. Клеевые соединения выдерживают старение при 300°C в течение 200 ч (рис. 2.4), а при 250°C — в течение 1500 ч; при этом прочность снижается на 40%. Данные об усталостной и длительной прочности клеевых соединений на клее ПБИ-1К приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6. Длительная и усталостная прочность клеевых соединений стали на клее ПБИ-1К

Температура испытания, °С	Длительная прочность		Усталостная прочность	
	напряжение сдвига, МПа	время до разрушения, ч	напряжение сдвига, МПа	время до разрушения, ч
20	16,0	0	10,0	$198 \cdot 10^3$
	14,0	500*	8,0	$280 \cdot 10^3$
			6,0	$5633 \cdot 10^3$
			5,0	$9640 \cdot 10^3$
			4,0	$10 \cdot 10^{6*}$
300	10,0	13	4,0	$5624 \cdot 10^3$
	8,0	63	3,0	$10 \cdot 10^{6*}$

* Образец не разрушился.

За рубежом выпускаются полибензимидазольные клеи Имидайт 850 (фирма «Narmco», США), AF-A-121-1,2 (фирма «Minnesota Mining Manufacturing», США) и др. [49, 50]. Клей Имидайт 850 представляет собой раствор полимера Имидайт 2321 в пиридине (34—35%-ный). Применяется для склеивания нержавеющей стали, титановых и бериллиевых сплавов, а также сотовых конструкций из термостойких стеклопластиков и металлов. Выпускается в виде армированной пленки; отверждается сначала при 315, а затем — при 370 °С. Влияние температуры на прочность клеевых соединений металлов на клее Имидайт 850 показано на рис. 2.5.

Клеевые соединения стойки к действию воды, масел, гидроджидкостей, выдерживают температуру 150 и 260 °С в течение 1000 ч и 372 °С в течение 24 ч. Под нагрузкой около 5 МПа они

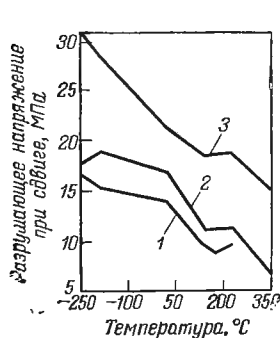


Рис. 2.5. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений металлов на клее Имидайт 850 от температуры:

1 — нержавеющая сталь; 2 — титановый сплав; 3 — алюминиевый сплав.

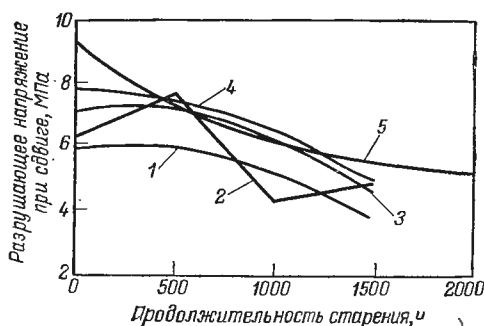


Рис. 2.6. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминия на полиамидных клеях от продолжительности старения при 300 °С:

1 — СП-1; 2 — СП-2; 3 — СП-95; 4 — СП-6; 5 — СП-97.

способны при 260 °С выдерживать 10⁶ циклов без разрушения. Разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений обшивок со стеклопластиковыми сотами составляет 1,5—2,6 МПа при 20 °С и 1,0—1,3 МПа при 345 °С. После воздействия температуры 345 °С в течение 200 ч прочность составляет 0,7—1,4 МПа при 20 °С и 0,9—1,8 МПа при 345 °С [51].

Полиимидные клеи в отличие от полибензимидазольных отверждаются при более низких температурах (260 °С) и не требуют после отверждения последующей термообработки. Прочность клеевых соединений металлов может достигать 10 МПа при 315 °С и 7 МПа при 400 °С. Имея более низкие (по сравнению с полибензимидазольными клеями) прочностные показатели в исходном состоянии, клеевые соединения на полиимидных клеях способны сохранять их в течение 20—30 тыс. ч при 260 °С [51—53]. После старения при 315 °С в течение 500 ч клеевые соединения на полиимидном клее, основу которого составляет полимер, полученный из диангирида пиромеллитовой кислоты и *м*-фенилендиамин, сохраняют 50% исходной прочности [54]. На основе отечественных полиимидов получают клеящие композиции с теплостойкостью до 350 °С и хорошей термостабильностью (рис. 2.6). Данные о прочности клеевых соединений алюминиевого сплава на полиимидных клеях приведены в табл. 2.7 [55].

Разработан отечественный клей марки СП-6К [48], который позволяет получать клеевые соединения со стабильной прочностью в интервале температур 20—300 °С. Клей отверждается при 300 °С и давлении 0,2—0,3 МПа в течение 1 ч. Клеевые соединения на клее СП-6К при 300 °С работают 1000 ч. При склеивании теплостойкого алюминиевого сплава разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге составляет при 20 и 300 °С около 7,0 МПа. Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА при неравномерном отрыве составляет 100 кН/м при 20 °С и 130 кН/м при 300 °С. Основное назначение клея — закрытые соединения и склеивание сотовых конструкций из теплостойких неметаллических материалов. В соединениях сотовой конструкции клей может работать при 300 °С в течение 1000 ч. Клей может быть получен и в виде пленки, обычно армированной стекло-

Т а б л и ц а 2.7. Прочность при сдвиге клеевых соединений
алюминиевого сплава на полиимидных клеях

Марки полиимида	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
	—60 °С	20 °С	250 °С	300 °С	350 °С
СП-1	17,0	18,0	8,5	5,0	—
СП-3	12,0	12,5	8,5	6,5	5,0
СП-6	7,0	8,0	7,0	7,0	6,0
СП-95	12,0	12,0	10,0	7,0	6,5
СП-97	8,0	8,5	8,0	8,0	7,5

тканью [48]. Соединения металлов на клее СП-6К характеризуются следующими значениями выносливости и длительной прочности:

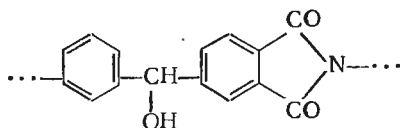
	20 °C	500 °C
Длительная прочность		
напряжение сдвига, МПа . . .	5	4,2
время до разрушения, ч . . .	500	500
Выносливость		
напряжение сдвига, МПа . . .	3	2
число циклов до разрушения . .	10 ⁷	10 ⁷

Клей обладает высокой стойкостью к воздействию воды и искусственного тропического климата:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
	20 °C	300 °C
Исходные данные	9,7	9,5
После выдержки в камере тропического климата в течение 90 сут.	9,9	8,6
После выдержки в воде в течение 30 сут	5,1	8,4

Зарубежные полиимидные клеи известны под марками М-34В (фирма «American Cyanamid», США), PI-5005, PI-1101 и NR-150В (фирма «Du Pont», США), Метлбонд 840 (фирма «Narmco», США), Нолимид А-380 (фирма «Rhone-Poulenc», Франция) и др. [45, 50—58]. Многие из них по свойствам, технологии применения и назначению близки к отечественным полиимидным клеям.

Некоторые клеи, в частности Нолимид А-380, представляют особый интерес, так как клеевые соединения на его основе сочетают высокие прочностные показатели и стойкость к термоокислительной деструкции. Полимер, составляющий основу клея имеет строение:



В состав клея входят соединения мышьяка в качестве стабилизатора и алюминиевая пудра (наполнитель). Растворителем клея является N-метилпирролидон. Клей выпускают в виде пленки, армированной стеклянной сеткой. Масса 1 м² пленки 650 г. Пленочный клей применяют в сочетании с жидким подслоем.

Для отверждения клеевое соединение помещают в пресс, предварительно нагретый до 315 °C, и выдерживают при 315 °C и давлении 0,35 МПа в течение 1,5 ч. Затем проводят дополнительную термообработку, повышая в течение 1 ч температуру от комнатной до 300 °C, после чего за 5 ч доводят температуру до 350 °C и выдерживают соединение при этой температуре в течение 5 ч. Достаточно высокая прочность соединений титанового сплава на

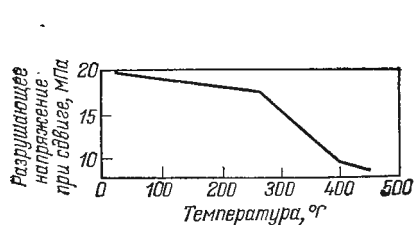


Рис. 2.7. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений титанового сплава на клее Нолимид А380 от температуры.

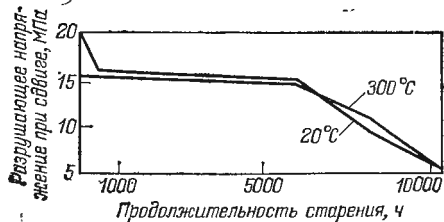


Рис. 2.8. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений титанового сплава на клее Нолимид А-380 от продолжительности старения при 300 °С (температуры испытания 20 и 300 °С).

этом клее сохраняется почти до 300 °С (рис. 2.7). На рис. 2.8 приведены данные о старении клеевых соединений при 300 °С.

Клеевые соединения на клее Нолимид А-380 обладают высокой стойкостью к действию воды и тропического климата. После выдержки в воде в течение 30 сут прочность соединений составляет 13 МПа, после пребывания в камере тропического климата — 15 МПа. Главное назначение клея — изготовление силовых конструкций из титановых сплавов для сверхзвуковых самолетов [56].

Клеи, которые могут длительно эксплуатироваться при температурах до 400 °С кратковременно до 538 °С и обладают более высокой стойкостью к термоокислительной деструкции, чем полиимидные и полибензимидазольные, получают на основе полихиноксалинов [54, 59, 60].

Клеи на основе полибензоксазолов, по-видимому, близки по свойствам к полибензимидазольным [61]. Клеящими свойствами обладают также полифениленсульфиды, поликсиленолы и полифениленоксиды [62].

КЛЕИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ И ЭЛАСТОМЕРОВ

Из клеев на основе полиамидов может быть упомянут клей ПК-5, который представляет собой раствор полиамидной пленки ПК-4 в смеси резорцина и этилового спирта. Применяется для склеивания изделий из пленки ПК-4. Концентрация клея — не менее 40%, вязкость по ВЗ-4 — не менее 16 с. Прочность склеивания полосок пленки ПК-4 (внахлестку) толщиной не менее 20 мкм и шириной 20 мм — не менее 50 Н. Срок хранения клея — 3 мес.

Водостойкие и практически негорючие клеи с повышенной термостабильностью могут быть получены на основе полидиоксиарилфосфазенов [63, 64].

Композиции на основе ненасыщенных соединений, получаемых конденсацией гликолей с малеиновой кислотой с последующим взаимодействием полученного продукта с хлорангидридами карборандикарбоновых кислот, представляют интерес благодаря способности длительно работать при 250 °С и сохранять удовлетворительную прочность при температурах 400 °С и выше [65].

На основе полисульфонов [66] предложены клеящие составы с теплостойкостью до 425 °С, характеризующиеся высокой химической стойкостью. В США

фирмой «Union Carbide» производится клей Сульфон-47 (жидкий и пленочный). Хорошую адгезию к металлам, стеклу и другим материалам имеют клеи на основе арилцианатов [62].

РЕЗИНОВЫЕ КЛЕИ

Различные синтетические каучуки находят широкое применение для получения клеев, основным назначением которых является склеивание резиновых изделий, крепление резины к металлам, дереву, пластмассам, стеклу и другим материалам.

Конструкционные резиновые клеи кроме каучуков содержат вулканизующие вещества. После вулканизации клеи образуют прочные соединения; вулканизация может протекать как при 140—150, так и при 25—30 °C (самовулканизирующиеся клеи). В состав самовулканизирующихся клеев входят активаторы и ускорители. В качестве ускорителей вулканизации могут быть использованы карбаматы диалкиламинов, в качестве активатора — триэтаноламин. Растворителями каучуков при изготовлении клеев обычно являются алифатические, ароматические и хлорированные углеводороды, чаще всего различные бензины. Чтобы избежать преждевременной вулканизации клея в процессе приготовления, готовят обычно отдельно два компонента: в один вводят ускоритель, а в другой — вулканизующие вещества. Компоненты смешивают непосредственно перед употреблением.

Для улучшения растворимости каучуков их подвергают предварительной пластикации. Необходимо, однако, учитывать, что в ряде случаев длительная пластикация может привести к снижению прочности соединений. Непосредственно перед приготовлением клея резиновую смесь вальцуют для получения тонких листов, которые и загружают в смесительные аппараты. После загрузки резиновой смеси в аппарат заливают растворитель.

Наибольшее значение в промышленности имеют клеи на основе полихлоропрена (наирита) и бутадиен-нитрильных каучуков. Основой резиновых клеев могут быть также бутадиен-стирольные, циклизованные, хлорированные карбоксилсодержащие, полисульфидные и некоторые другие каучуки.

Клеи на основе полихлоропрена

На основе полихлоропрена (наирита) производятся клеи, вулканизация которых может осуществляться как при комнатной, так и при повышенных температурах. Продукты вулканизации стойки к старению, ограниченно горючи и выдерживают действие многих химических реагентов. Недостаток вулканизатов — относительно невысокая морозостойкость (от —40 до —45 °C). Растворителями клеев служат этилацетат, дихлорэтан, бензол, толуол, диоксан и др. Концентрация клеев составляет обычно 15%.

В качестве ускорителей для клеев, вулканизирующихся при комнатной температуре, применяют ди- и полифенолы, гекса-

Таблица 2.8. Свойства и назначение однокомпонентных резиновых клеев на

Марки	Основные компоненты	Кон- цент- рация, %	Вязкость при 20 °С, с	Срок хране- ния, мес.
88Н	Резиновая смесь на основе хлоропре- на, бутилфенолоформальдегидный олигомер 101К, смесь этилацетата и бензина	28—32	Не более 40 (по ВЗ-1)	3
88НП	Резиновая смесь на основе наирита НП	6—12	20—40 (по ВЗ-1)	9
4НБув	Резиновая смесь на основе наирита, смесь этилацетата и бензина	23—27	—	—
ЛН	Смесь 20%-ного раствора наирита в дихлорэтано (3 масс. ч.) и клея лейконат (1 масс. ч.)	12—20	34—45 (по ВЗ-4)	12

тилентетрамин и продукты конденсации аминов с альдегидами. Очень сильным ускорителем является 20 %-ный спиртовой раствор едкого кали. Процесс вулканизации при обычной температуре продолжается сутки. Для предотвращения желатинизации клеев в них рекомендуется вводить небольшие добавки спирта.

К наиболее широко применяемым клеям относятся 88Н, 88НП [67, 68], 4НБув и ЛН, основные свойства и назначение которых приведены в табл. 2.8.

На примере наиболее распространенного клея 88НП на рис. 2.9 показано, как влияет продолжительность выдержки на прочность клеевых соединений, а ниже приведены данные о прочности клеевых соединений резин с металлами на этом клее при равно-

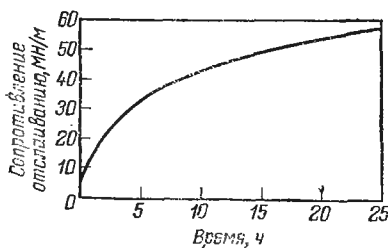


Рис. 2.9. Зависимость прочности при отслаивании клеевых соединений алюминиевого сплава на клее 88НП от времени с момента склеивания.

основе полихлоропрена

Режим склеивания			Прочность клеевого соединения		Назначение
температура, °С	продолжительность, ч	давление, МПа	склеиваемые материалы	показатель	
Не ниже 12	24	0,02	Резина с металлом	Прочность при отслаивании (20 °С) 0,7—0,9 кН/м	Приклеивание вулканизованных резин к металлам, стеклу и другим материалам
Не ниже 18	24	0,02	Резина с металлом	Прочность при отслаивании (20 °С) не менее 2,3 кН/м	Склеивание вулканизованных резин с металлами, стеклом, крепление резиноканевых материалов в соединениях, работающих при температурах от —50 до +70 °С
Не ниже 18	20—25	Контактное	Губка Р-29	Прочность при расслаивании (20 °С) не менее 0,28 кН/м	Склеивание вулканизованных резин и резиноканевых материалов на основе наирита и нитрильных каучуков
20	24	0,02—0,05	Резина со сталью	Прочность при равномерном отрыве (20 °С) не менее 2,4 МПа	Склеивание бессернистых и других резин с металлами, пластмассами, древесиной и другими материалами

мерном отрыве и отслаивании:

	Резина из НК	Резина из СКН-40
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа		
при 20 °С	16	14
при —40 °С	1,7	
при —50 °С	2,0	3,7
Прочность при отслаивании, кН/м		
при 20 °С	34	25
при —40 °С	17	—
при —50 °С	32	52

Показатели, приведенные в табл. 2.9, характеризуют прочность клеевых соединений резин с металлами после старения при 70 °С в течение 4 сут.

Кроме рассмотренных клеев на основе полихлоропрена известны отечественные клеи 88НП-35, 43 и 130, являющиеся модификациями клея 88НП и применяющиеся при сборке автомобилей для крепления различных материалов к окрашенному металлу, стеклу, а также клеи ИРП-1268 (для склеивания армированной

Т а б л и ц а 2.9. Изменение прочности клеевых соединений резины с металлами на клее 88НП после старения при 70 °С в течение 96 ч

Показатели	Температура испытания, °С	До термообработки		После термообработки	
		прочность	характер разрушения	прочность	характер разрушения
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	20	2,0	Разрушение резины, клей на металле	2,0	Разрушение резины, клей на металле
	70	0,3		1,1	
Прочность при отслаивании МН/м	20	50	Разрушение резины, клей на резине	49	Разрушение резины, клей на резине
	70	9		14	

металлом стеклоткани), ИПК-41 (для приклеивания обивки к потолку кузова автомобиля «Жигули»), КЛМ-1 и др. [69].

Клеи на основе бутадиен-нитрильных и других каучуков

Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН-18, 26, 40) являются основой клеев, предназначенных главным образом для склеивания невулканизированных резин и резиновых материалов с последующей их вулканизацией. Основные свойства, условия применения и назначение важнейших клеев на основе бутадиен-нитрильных каучуков приведены в табл. 2.10—2.13.

Для повышения адгезионной прочности клея на основе сополимера бутадиена, акрилонитрила и винилпиридина предложено вводить в него продукт конденсации резорцина с гексаметилен-тетрамином, галогенсодержащие альдегиды и триаминотрифенилметан [70]. Описан клей для соединения резин из фторсодержащих каучуков с металлами [70].

Известны также резиновые клеи с относительно ограниченным применением, основой которых являются бутадиен-стирольные каучуки [71, 72], клеи на основе хлорированных и гидрохлорированных каучуков и бутилкаучуков [67], назначение которых — крепление различных резин к металлам и склеивание некоторых неметаллических материалов (тканей, термопластов, эластомеров).

Композиции на основе циклизированных каучуков, например клей термопрен, предложены для крепления к металлу невулканизированных резин; клей № 8 (раствор термопрена в стироле) пригоден для склеивания полиизобутилена с полиизобутиленом, а также с металлами и другими материалами [67].

Клеи, основой которых являются карбоксилсодержащие каучуки, используются для соединения металлов и различных неметаллических материалов (резин, стеклотекстолитов, полиимидных пленок и др.) [67]. Полисульфидные каучуки служат основой

Т а б л и ц а 2.10. Свойства и назначение резиновых клеев на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-40*

Марки	Основные компоненты	Жизнеспособность	Способ склеивания	Назначение
КР-5-18**	Каучук СКН-40Т, синтетическая смола ФР-12	Не менее 8 ч	При нагревании и при комнатной температуре	Приклеивание вулканизированных и невулканизированных резин и резиноканевых материалов на основе нитрильных каучуков к металлам и стеклотканн
КР-5-18р**	То же	То же	То же	Склеивание вулканизированных резин и резиноканевых материалов на основе нитрильных каучуков
КР-6-18***	Каучук СКН-40Т	6 мес.	При нагревании	Склеивание бензо-, масло- и керосиностойких невулканизированных резин на основе нитрильных каучуков и резиноканевых материалов на основе нитрильного и фторкаучуков
ВКР-7**	То же	Не менее 2 сут	При комнатной температуре	Склеивание вулканизированных резин и резиноканевых материалов на основе нитрильного и фторкаучуков

* Растворителем для всех клеев служит этилацетат.

** Поставляется в виде отдельных компонентов.

*** Однокомпонентный раствор.

Т а б л и ц а 2. 11. Свойства клеев на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-40

Марки	Концентрация, %	Вязкость по ВЗ-1 при 20 °С, с	Прочность при расслаивании при 20±5 °С, кН/м, не менее		
			склеиваемые материалы	после выдержки при комнатной температуре	после вулканизации
КР-5-18	8,5—11,5	10—20	Резина 203Б или 3286 и сталь	—	4,8*
КР-5-18р	8,5—11,5	10—20	Резина 203Б или 3826	2,4 (через 48 ч)	—
КР-6-18	12—17	15—25	Резина 181 или 3826	0,5 (через 20 мин)	2,4
ВКР-7	14—17	—	Резина 203Б	0,6 (через 20 мин) (12 через 2 ч при 70 °С)	—

* Разрушающее напряжение при равномерном отрыве в МПа.

**Таблица 2.12. Свойства и назначение резиновых клеев
на основе бутадиен-нитрильных каучуков**

Марки	Условия склеивания	Прочность при отслаивании при 20 °С, кН/м		Назначение
		склеиваемые материалы	показатели	
ВКР-15*	Паровая вулканизация	Резина 3826 и алюминиевый сплав	4,0	Склеивание невулканизированных резин и прорезиненных тканей на основе бутадиен-нитрильных каучуков и других материалов с металлами
ВКР-16**	При 25 ± 2 °С или при 80—85 °С	Резина 181 и алюминиевый сплав	2,5 (после выдержки в течение 72 ч при 25 ± 2 °С)	Склеивание вулканизированных резин на основе каучука СКН-40 с металлами
ВКР-17**	Не ниже 20 °С	Резина 3826	0,6 (через 20 мин после склеивания)	Склеивание вулканизированных резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков (3326, 203Б, 181 и др.).

* Однокомпонентный раствор.

** Поставляется в виде двух компонентов.

клеящих материалов для крепления тканей к металлам и применяются при изготовлении липких лент [73].

За рубежом известно очень большое число разнообразных резиновых клеев на основе синтетических каучуков, выпускаемых фирмами США, Англии, ФРГ, Японии, Италии и других стран [3]. Особенно широко используются композиции на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Для получения прочных, эластичных и маслостойких клеев применяют каучуки хайкар, хемигум, паракрил и другие с различным содержанием акрилонитрила в сочетании с другими каучуками и олигомерами. Чаще всего используются олигомеры на основе замещенных фенолов и формальдегида, реже — продукты конденсации резорцина с формальдегидом, алкидные смолы и поливинилхлорид. Применяются также добавки кумароновой смолы, эфиры канифоли и др. Для отверждения широко используется смесь, состоящая из серы, бензотиазолдисульфида и оксида цинка. Мягчителями служат фталаты, себацинаты, жидкий нитрильный каучук. Обычно в состав клеев входит и канальная сажа в количестве от 40 до 60 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Широко применяются оксиды железа, тита-

Таблица 2.13. Свойства и назначение резиновых клеев на основе бутадиен-нитрильных и других каучуков

Марки	Основные компоненты	Концентрация, %	Вяз- кость по ВЗ-1, с	Прочность при расслаивании, кН/м		Назначение	Примечания
				склеиваемые ма- териалы	показате- ли		
51-K-1	Резиновая смесь и бутилфенолофор- мальдегидный оли- гомер	28±2	8—30	Резина 201—3с	Не менее 3,0	Склеивание вулканизован- ных резин при комнат- ной температуре	Срок хране- ния 3 мес.
51-K-2	Резиновая смесь на основе бутадиен-ни- трильного каучука, хлорированных по- лимеров и эпоксид- ного олигомера	Составляется из трех компонен- тов	8—30	Вулканизован- ная резина ИРП-1074 со сталью	2,5—6,0	Склеивание вулканизован- ных резин на основе по- лярных и неполярных каучуков между собой и с металлами при комнат- ной температуре	Жизнеспо- собность не менее 6 ч
51-K-10	Сополимер бутадиена, акрилонитрила и метилвинилпириди- на	То же	8—30	То же	2,5—6,0	Склеивание вулканизован- ных резин различной хи- мической природы со сталью и другими мате- риалами при комнатной температуре	То же
51-K-13	Хлорсодержащий по- лимер и эластомер	Составляется из двух компонен- тов с кон- центрацией 20%	8—30	Резина ИРП-1347 со сталью	5,0*	Склеивание резин из непо- лярных ненасыщенных каучуков со сталью и другими материалами при нагревании	»
КН-15	Бутадиен-нитрильный каучук, хлориро- ванный наирит и бутилфенолоформ- альдегидный оли- гомер	18—25	15—21	Резина 51—2058 со сталью	Не менее 4,5	Склеивание теплозащитных материалов на основе по- лярных полимеров между собой и со сталью при нагревании	Срок хране- ния 3 мес.
9м-35ф	—	20±2	—	Резина со сталью	4,0*	Склеивание фторорганиче- ских резин с металлами при нагревании	Теплостой- кость клея 250 °С

* Разрушающее напряжение при равномерном отрыве в МПа.

на и цинка. Ниже в качестве примера приведены рецептуры бутадиен-нитрильных клеев (в масс. ч.):

	А	В
Бутадиен-нитрильный каучук	100	100
Оксид цинка	5	10
Стеариновая кислота	—	0,5
Сера	3	2
Силикат кальция	—	100
Сажа	50	—
Оксид титана	—	25
Кумарониинденовая смола	25	10
Смола эджерайт	5	—
Каменноугольная смола	25	—
Дибутилфталат	—	10
Ускоритель 808	—	1,5

В качестве растворителей этих клеев применяются метилэтилкетон, хлорбензол и нитропропан.

Составы зарубежных клеев на основе карбоксилсодержащего каучука (в масс. ч.) приведены ниже:

	I	II	III	IV
Карбоксилсодержащий каучук	6,0	20,0	6,0	6,0
Фенолоформальдегидный олигомер	24,0	80,0	24	24
Кумароновая смола	1,5	2,0	—	1,5
Оксид цинка	—	2,0	—	—
Стеариновая кислота	—	0,2	—	—
Метилэтилкетон	68,5	208,4	70	68,5

Описаны новые типы каучуков (акрилатные, уретановые и др.), обладающие адгезионными свойствами и представляющие интерес для разработки на их основе резиновых клеев различного назначения [74].

Липкие клеи, ленты и пленки

В последнее время все возрастающее применение приобретают в промышленности и строительстве так называемые липкие клеи и ленты, которые длительное время не высыхают, сохраняя липкость, а будучи нанесены на склеиваемые поверхности, прилипают к ним при легком нажатии рукой. Липкие клеи обычно состоят из эластомера, обеспечивающего когезию пленки, веществ, придающих необходимую клейкость, и различных добавок (пластификаторов, наполнителей, антиоксидантов и т. д.). Наиболее распространенными компонентами липких клеев являются полиизобутилен, этилцеллюлоза и синтетические каучуки в сочетании с различными добавками. В клеях на основе полиизобутилена высокомолекулярный полиизобутилен может быть компонентом, обеспечивающим когезию, а низкомолекулярные полужидкие полиизобутилены придают пленке необходимую липкость. Основой липких лент является полиэтилен, целлофан, бумаги, ткани, пластикаты.

Липкие клеи наносят на подложку сухим или мокрым способом. По первому способу компоненты клея смешивают без растворителей в обычных резиносмесителях, а затем при нагревании до температуры размягчения полимеров наносят на подложку на каландрах. Сухой метод применяется, например, при нанесении липких клеев, содержащих синтетические каучуки. Большинство липких лент изготавливают путем нанесения липких клеев в виде растворов с помощью обычных шпреди́нг-машин. Клей можно наносить также на поливочных машинах барабанного или ленточного типа.

Свойства наиболее широко используемых при изготовлении различных конструкций из металлов и других материалов отечественных липких лент приведены в табл. 2.14.

Существует большое число различных липких пленок и лент для электроизоляционных целей, для герметизации, для защиты мест, не подлежащих окраске, и многих других назначений. Липкие ленты на водонепроницаемой основе используют для герметизации контейнеров с приборами, крыш передвижных дач, холодильных камер и др. Полиэтиленовые и поливинилхлоридные липкие ленты применяются для антикоррозионной изоляции подземных трубопроводов.

Выпускается изоляционная лента из пенополиуретана, склеенного с прозрачной водонепроницаемой эластичной пленкой, покрытой липким клеем. Такие липкие ленты легко крепятся к различным поверхностям приборов и машин, обеспечивая демпфирование вибраций, защиту хрупких деталей от ударов, влаго- и пыленепроницаемость изделий.

Липкие ленты широко применяются для временного крепления деталей при различных операциях обработки. В частности, при склеивании деталей клеями горячего отверждения их можно обертывать липкой целлофановой пленкой, фиксирующей положение соединяемых частей. При нагревании целлофан сжимается и создает в клеевом шве значительное давление. Аналогичное применение имеет целлофановая липкая лента при склеивании изделий автоклавным методом.

Важное значение приобретают теплостойкие элементоорганические липкие клеи и ленты. Липкие клеи на основе кремнийорганических эластомеров пригодны для применения в широком интервале температур. Их наносят на подложки из металлов (например, нержавеющей стали), стеклотканей, пластиков. Примером являются выпускаемые фирмой «Dow Chemical Co.» (США) липкие клеи ХС-269 и ХС-271, применяемые при температурах от -50 до 230°C , а также клеи, которые могут эксплуатироваться в интервале температур от -80 до 290°C .

Ниже приводятся составы некоторых липких кремнийорганических клеев.

1. Раствор смеси 50 масс. ч. высоковязкого полисилоксана, 50 масс. ч. диметилсилоксана и 2,5 масс. ч. перекиси бензоила в ксилоле наносят на ленту из силиконового каучука [75]. Для улучшения адгезии клея к подложке ленту предварительно обрабатывают смесью диметилсилоксана с аэрогелем диоксида

Таблица 2.14. Свойства и назначение отечественных липких лент

Название	Основа липкого слоя	Подложка	Ширина ленты, мм	Назначение
Ленты полиэтиленовые с липким слоем	Полиизобутилен	Полиэтилен	30—1500	Покрытие различных поверхностей и склеивание полиэтиленовых пленок
Лента поливинилхлоридная липкая для изоляции газо- и нефтепроводов	Перхлорвиниловая смола	Поливинилхлоридный термостойкий пластикат	400, 450 и 500	Изоляция с целью защиты от коррозии газо- и нефтепроводов, работающих при температурах от —30 до 55 °С
Лента поливинилхлоридная изоляционная для ремонта кабельных оболочек*	Хлорированный поливинилхлорид	Поливинилхлоридный пластикат	15—50	Ремонт и сращивание кабельных оболочек
Лента полиэтилентерефталатная с липким слоем электроизоляционная марки ЛЛЭ	—	Полиэтилентерефталат	10—100	Для электроизоляционных обмоток и других подобных целей
Лента тиоколовая уплотнительная	Тиокол марки ДА	Ткань типа марли	—	Герметизация заклепочных швов и других соединений при клепке корпусов летательных аппаратов
Лента липкая электроизоляционная	Специальный электроизоляционный компаунд	Стеклоткань 2025	30	Производство электрических машин

* Содержит вредные примеси — силикат свинца и трикрезилфосфат.

кремния. Другую сторону ленты во избежание слипания покрывают слоем тетрабутилтитаната. Термообработку ленты проводят при 150 °С в течение 5 мин.

2. Смесь полидиметил- и полидиэтилсилоксанов с растворимым в бензине кремнийорганическим полимером с добавлением катализаторов (трибутилбората, трет-бутилдирконата и др.) наносят на подложку из стеклоткани. Ленту сушат при 250 °С в течение 5 мин [76].

3. Лента, представляющая собой высокопрочную стеклоткань, покрытую не-высыхающим кремнийорганическим лаком, может эксплуатироваться при температурах от —80 до 290 °С; она предназначена для использования в радио-электронной, авиационной и электротехнической промышленности.

Известны и другие липкие клеящие составы на основе смесей метил-, фенил- и метилфенилполисилоксанов и других элементо-органических соединений [77—81].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашов Д. А. — Пласт. массы, 1977, № 11, с. 51—56.
- [2] Кардашов Д. А. Синтетические клеи. 3-е изд. М., Химия, 1976. 502 с.
3. Skeist I. Handbook of Adhesives. 2nd Ed. New York, Van Nostrand Reinhold Publ., 1977. 922 p.
4. Клей и их применение в технике. Тезисы докл. научн.-техн. конф. Кировакан, ГИПК, МЭП, 1978. 154 с.
5. Темкина Р. З. Технология синтетических смол и клеев. М., Лесная промышленность, 1965. 191 с.; Синтетические клеи в деревообработке. М., Лесная промышленность, 1971. 303 с.
6. Сборник технических условий на клеящие материалы/Под ред. Д. А. Кардашова. Л., Химия, 1975. 464 с.
7. Бочкарев В. П. — Сварочн. произв., 1962, № 12, с. 28—31.
8. Соловьева В. Н., Мурина И. С. — В кн.: Клей и технология склеивания/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960. 285 с.
9. Adhes. Age, 1961, v. 4, № 12, p. 34—36.
10. А. с. 183202 (СССР).
11. Полякова А. М., Смирнова О. В. — Природа, 1963, № 9, с. 111—112; Коршак В. В., Полякова А. М. — Машиностроитель, 1967, № 12, с. 16—18.
12. Коршак В. В., Полякова А. М., Сучкова М. Д., Магер К. А. — Вестн. машиностр., 1978, № 5, с. 68—69.
13. Коршак В. В., Полякова А. М., Шапиро М. С. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 51.
14. Тихон-Бугрова Т. Е. и др. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТИ, 1971. Ч. I, с. 42—45.
15. Полякова А. М., Магер К. А., Семянцев В. Н. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТИ, 1973, с. 131.
16. Mod. Plast., 1958, v. 36, № 1, p. 142; пат. 2467926, 2912554, 2926188 (США); пат. 646954 (Англия); Adhes. Age, 1966, v. 9, № 7, p. 26—27.
17. Пат. 3178379 (США).
18. Kunststoffe Plast., 1972, Bd. 19, № 12, S. 501—502.
19. Wüch W. — Plastverarbeiter, 1973, Bd. 24, № 5, S. 292—294.
20. Brumit T. M. — Adhes. Age, 1975, v. 18, № 2, p. 17—22.
21. Берлин А. А., Крейман Р. В., Сулин И. Г. — Пласт. массы, 1974, № 9, с. 21—27; Адакалицца А. А. и др. Клей и их применение в технике. Тезисы докл. научн.-техн. конф. Кировакан, ГИПК, МХП, 1978, с. 107—108.
22. Пат. 3300547, 3419512, 3457212, 3491076, 3525726, 3658624, 3682875 (США); пат. 1109891, 1295122, 1244581 (ФРГ); пат. 1274936, 1500584, 1568140 (Франция); пат. 1077083, 1097600, 1228479 (Англия); пат. 517163 (Швейцария).
23. Plonchak M. — Adhes. Age, 1972, v. 15, № 11, p. 45.
24. Mach a. Prod. Eng., 1972, v. 120, № 3101, p. 537.
25. Lees W. A. — Polymer Paint, Colours, 1973, v. 163, № 3840, p. 239.

26. Automat. Design Eng., 1974, v. 13, № 5, p. 27—29; 1975, v. 14, № 1, p. 26.
27. Mater. Eng., 1973, v. 78, № 1, p. 50—52.
28. Vlasker F. — Mach. Mod., 1972, № 763, p. 37—38.
29. Eng. Mater. a. Design, 1972, v. 15, № 8, p. 671—676.
30. Prod. Eng., 1973, v. 44, № 3, p. 5—6.
31. Пат. 1090253 (Англия).
32. Пат. 1106449 (Англия).
33. Пат. 3428614 (США).
34. Пат. 1013708 (Англия).
35. Пат. 3525726 (США).
36. Пат. 19408 (Япония).
37. Федоров Б. Ф. и др. Сборка машин в тяжелом машиностроении. М., Машиностроение, 1971. 219 с.
38. А. с. 215497 (СССР).
39. Синееков А. П., Каменецкий И. Я., Гололобова А. А. и др. — В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 73—77.
40. Морозова Л. П. — Кож.-обувн. пром., 1970, № 3, с. 20—24; № 8, с. 57—58; № 12, с. 58—64.
41. Satriana M. J. Hot melt Adhesives. New York, Ed. New Hardcover Book, 1974. 301 p.
42. Ruhslund K. — Schweisstechnik, 1973, Bd. 23, № 3, S. 116—119.
43. Hoffman A. — Kunststoffe, 1969, Bd. 59, № 2, S. 85—88; Karnott C. L. — SAE Prepr. s. a., № 750140. 5 p.
44. Золотухин В. В., Золотухина Г. И., Ерицын М. Л. Клеи и их применение в технике. Тезисы докл. науч.-техн. конф. Кировакан, ГИПК, МХП, 1978, с. 124.
45. Петрова А. П. Термостойкие клеи. М., Химия, 1977. 199 с.
46. Prod. Eng., 1967, v. 38, № 15, p. 20.
47. Петрова А. П., Бек В. И., Гершкохен С. П. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. I, с. 15—17.
48. Петрова А. П., Заманский И. М., Бек В. И. — В кн.: Новые полимерные материалы, их переработка и применение в машиностроении. М., НТО «Машпром», 1972, с. 200—202.
49. Adhes. Age, 1966, v. 9, № 8, p. 31, 33; № 9, p. 11.
50. Litvak S. — Adhes. Age, 1968, v. 11, № 2, p. 24—28.
51. Adhes. Age. Ibid., p. 24—28.
52. Pascuzzi — Adhes. Age, 1971, v. 14, № 2, p. 26—33.
53. Darmony F. P. — Adhes. Age, 1973, v. 16, № 7, p. 35—41.
54. Dauksus R. J. — SAMPE Quart., 1973, v. 5, № 1, p. 1—12.
55. Чудина Л. И. и др. — Пласт. массы, 1973, № 4, с. 15—19; Справочник по пластическим массам/Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. 2-е изд. М., Химия, 1975. Т. 2. 508 с.
56. Kantner R., Litvak S. — Adhes. Age, 1969, v. 12, № 11, p. 24—32.
57. Treatise on Adhesion and Adhesives./Ed. by R. L. Patrik. New York, M. Dekker Inc., 1973. V. 3. 240 p.
58. Vaccari J. A. — Mater. Eng., 1974, v. 80, № 6, p. 45—46.
59. Hergenrother P. M. — SAMPE Quart., 1971, v. 3, № 1, p. 1—16.
60. Smith L. P. — Adhes. Age, 1971, v. 14, № 10, p. 44—46.
61. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Праведникова. М., Химия, 1971. 396 с.
62. Матнишян А. А. и др. — В кн.: Клеи и их применение в технике Л., ЛДНТП, 1975, с. 4—10.
63. Николаев А. Ф. и др. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. I, с. 19—22.
64. Афанасьева А. Н. и др. — В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 15—20.
65. А. с. 482476 (СССР).
66. Mater. Eng., 1973, v. 77, № 5, p. 60—62.
67. Жеребков С. К. Крепление резины к металлам. М., Химия, 1966, 347 с.

68. *Медведева А. М., Сыроватко Т. П.* — Произв.-техн. бюл., 1964, № 8, с. 24—27; Каучук и резина, 1966, № 4, с. 22—28.
69. Полимерные клеи. Каталог. Кировакан, ГИПК, МХП, 1975. 18 с.
70. А. с. 268577 (СССР).
71. Пат. 3400095 (США).
72. *Andrews E. H., Kinloch A. J.* — J. Polymer Sci., 1973, v. 11, № 2, p. 269—271.
73. *Аверко-Антонович Л. А. и др.* — Бюл. техн.-экон. информ., 1966, № 9, с. 15—17.
74. Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1976. 752 с.
75. Пат. 2732318 (США).
76. Пат. 941090 (ФРГ).
77. Пат. 3161533 (США).
78. Пат. 973303 (Англия).
79. Пат. 3202535 (США).
80. *Martin L. F.* Pressure Sensitive Adhesives. New York, Ed. New Hardcover Book, 1974. 308 p.
81. Adhes. Age, 1972, v. 15, № 4, p. 28—30.

СКЛЕИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОНСТРУКЦИОННЫМИ КЛЕЯМИ

СКЛЕИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Механические соединения металлов — сварные, паяные, заклепочные и болтовые — не всегда эффективны. Сварка разнородных металлов — сложный технологический процесс, причем в некоторых случаях, например при сварке магния с алюминием, образуются хрупкие соединения. Затруднительна сварка листов различной толщины. Кроме того, при контакте двух различных металлов возможно образование гальванической пары, способствующей протеканию коррозионных явлений. Сверление отверстий под заклепки и болты увеличивает затраты времени, удорожает производство, наличие отверстий снижает прочность металлических конструкций. Сварные, паяные, заклепочные и болтовые соединения металлов подвержены коррозии, в большинстве случаев негерметичны и имеют негладкую поверхность. Кроме того, в заклепочных и болтовых соединениях возникает концентрация напряжений в местах расположения болтов и заклепок.

Клеевое соединение не ослабляет металл, как это бывает при сварке (в результате изменения свойств металла в области сварного шва), оно не подвержено коррозии, нагрузка в клеевом шве распределяется равномерно по всей площади сечения. В некоторых случаях при использовании клеев возможно создание герметичных соединений, не требующих дополнительного уплотнения. Необходимо отметить, что использование клеевых соединений приводит к снижению массы конструкций, так как дает возможность применять более тонкие металлические листы.

Предъявляемые к конструкционным клеям требования зависят от назначения и условий эксплуатации конструкций. Однако во всех случаях швы конструкционных клеев должны быть менее жесткими, чем склеиваемые ими металлы, и иметь термические коэффициенты расширения, близкие к коэффициентам металла.

Особое значение имеют требования к технологическому процессу склеивания. Желательно, чтобы процесс можно было проводить при комнатной или сравнительно невысоких температурах, малых давлениях и достаточно быстро. Клеи должны хорошо заполнять зазоры между склеиваемыми поверхностями, образуя прочные необходимой толщины клеевые швы без непроклеев.

Проектирование и создание легкой, прочной и долговечной металлической конструкции должно осуществляться с учетом особенностей используемых клеев и специфики технологии их применения [1—4].

Проектирование клеевых металлических конструкций [5—13]

При проектировании металлических клеевых силовых конструкций следует учитывать, что при равномерном распределении усилий по площади склеивания прочность соединения определяется удельной прочностью элементов соединения. Разрушение при нагружении должно происходить одновременно по всему слабому сечению. Произведение площади этого сечения на сопротивление материала разрушению дает величину несущей способности соединения. Однако на практике разрушение при нагружении начинается непосредственно после того, как напряжение превысит прочность клеевого соединения, и возникает обычно сначала в опасной точке. Благодаря неоднородности поля напряжений среднее разрушающее напряжение для всего клеевого соединения оказывается, как правило, ниже минимального значения сопротивления разрушению его элементов, причем оно тем меньше, чем выше концентрация напряжений. Концентрация напряжений определяется схемой нагружения, геометрической формой соединения, прочностью клеевого шва и склеиваемых материалов.

Несущая способность клеевого соединения зависит не только от прочности отдельных элементов соединения, но и от конструктивных факторов и условий работы изделия. Типичные конструктивные формы клеевых соединений по характеру распределения напряжений классифицируют следующим образом:

соединения, работающие на сдвиг, в которых возникают преимущественно касательные напряжения;

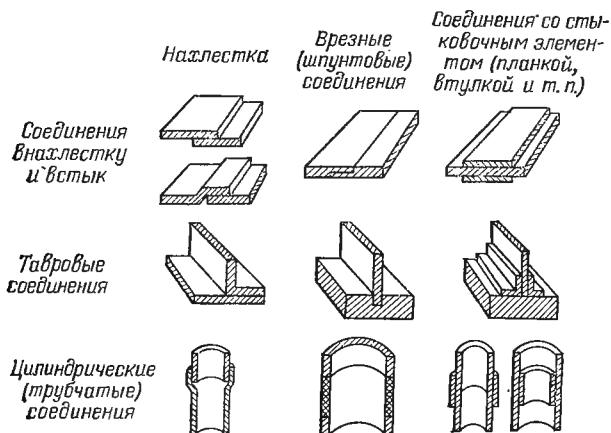


Рис. 3.2. Виды конструктивных клеевых соединений.

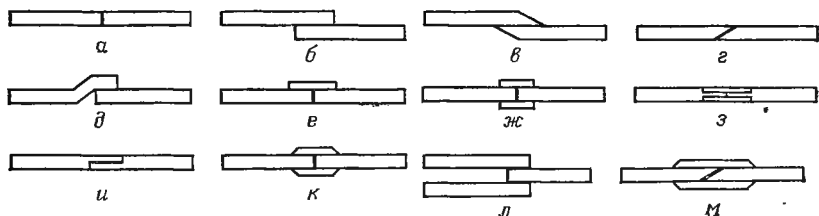


Рис. 3.1. Рекомендуемые конструктивные формы клеевых соединений.

а — соединение встык (плохое); б — внахлестку (хорошее и практичное); в — нахлестка со скошенными краями (хорошее, не требующее точной подгонки); г — усовое (хорошее, не требующее механической обработки кромок); д — усовое (хорошее и практичное); е — с накладкой (неплохое, но редко применяемое); ж — с утопленной двойной накладкой (хорошее, не требующее механической обработки); и — полушиповое (хорошее, не требующее механической обработки); к — со скошенными накладками (хорошее, но трудоемкое в изготовлении); л — двойная нахлестка (хорошее); м — усовое с двумя скошенными накладками (очень хорошее, не требующее механической обработки и сложной подгонки).

соединения встык, работающие на отрыв, в которых имеют место главным образом напряжения растяжения;

соединения, в которых появляются соизмеримые по величине касательные и нормальные напряжения.

Основные виды используемых на практике клеевых соединений приведены на рис. 3.1 и 3.2. Самым распространенным типом клеевого соединения является соединение внахлестку (рис. 3.3). В соединениях внахлестку возникают преимущественно напряжения сдвига, причем на участках, близких к периферии площади склеивания, могут появиться и напряжения растяжения в направлении, перпендикулярном площади склеивания, что приводит к возникновению отдирающих усилий. Это необходимо учитывать при расчете соединений.

При проектировании клеевых соединений длина и ширина нахлестки должны выбираться с учетом толщины металла. Если при заданной нагрузке разрушение происходит по металлу, то следует увеличить толщину металла или применить более прочный металл. Если же в соединении металл разрушается при нагрузках выше расчетных, можно уменьшить длину нахлестки.

При действии растягивающих нагрузок на соединенные внахлестку элементы конструкции максимальные напряжения растяжения возникают у границ клеевого соединения. Такое распределение деформаций наблюдается не только в клеевых, но и в заклепочных и сварных соединениях внахлестку. Отношение максимального напряжения $T_{\text{макс}}$ к среднему напряжению $T_{\text{ср}}$ называется коэффициентом концентрации n [9, 10]. Коэффициент n является функцией длины нахлестки l , модуля сдвига G , толщины клеевого слоя d , модулей упругости E_1 и E_2 и толщины S_1



Рис. 3.3. Клеевое соединение внахлестку, подвергаемое действию сдвигающих сил P .

и S_2 обоих склеиваемых элементов. Эта функциональная зависимость выражается формулой:

$$n = \frac{T_{\text{макс}}}{T_{\text{ср}}} = \frac{1}{k} \operatorname{cth} \frac{1}{k}$$

где

$$1/k = \sqrt{\Delta/W}$$

$$\Delta = Gl^2/E_2 S_2 d$$

$$W = \frac{E_1 S_1 + E_2 S_2}{E_1 S_1}$$

Если склеивают два одинаковых материала, то

$$\frac{1}{k} = l \sqrt{G/2ESd}$$

Зная показатели механических свойств клея и склеиваемых материалов, размеры клеевого соединения и разрушающее напряжение соединения на данном клее, можно рассчитать прочность при сдвиге P рассматриваемого соединения по формуле

$$P = T_{\text{ср}} F = T_{\text{макс}} / n l b$$

где b — ширина нахлестки; F — площадь клеевого соединения; n — коэффициент концентрации напряжений.

Для определения разрушающего напряжения клеевого соединения, в котором длина нахлестки и толщина материала могут меняться, предложен [6, 9, 10] коэффициент соединения

$$a = \sqrt{S/l}$$

Для одного и того же клея, отвержденного в одинаковых условиях, при изменении S и l представляется возможным установить

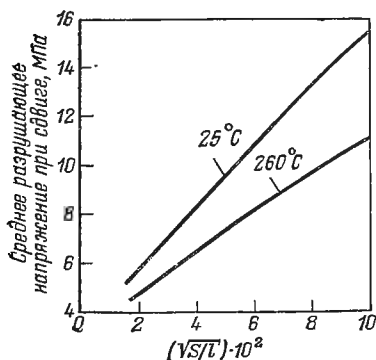


Рис. 3.4. Зависимость среднего разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений внахлестку от коэффициента $\sqrt{S/l}$ (температуры испытания 25 и 260°C).

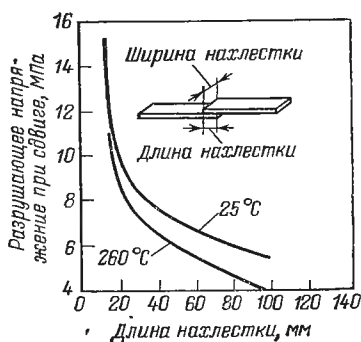
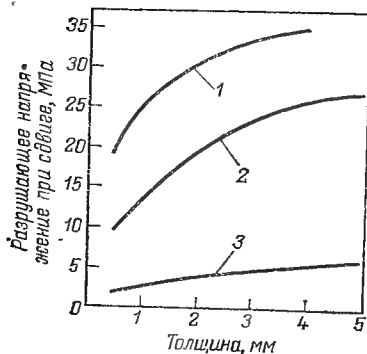


Рис. 3.5. Зависимость прочности при сдвиге клеевого соединения стали внахлестку от длины нахлестки (температуры испытания 25 и 260°C).

Рис. 3.6. Зависимость прочности при сдвиге соединения внахлестку от толщины металла и длины нахлестки l :

1 — $l=12,7$ мм; 2 — $l=25,4$ мм; 3 — $l=127$ мм.



зависимость прочности склеивания при сдвиге от коэффициента соединения (рис. 3.4).

Анализ влияния различных конструктивных факторов на прочностные характеристики клеевых соединений внахлестку показывает, что концентрация напряжений возрастает с увеличением длины нахлестки, не за-

висит от ширины нахлестки, медленно возрастает с повышением модуля сдвига клея и медленно снижается с увеличением модуля упругости, толщины металла и толщины клеевого слоя. Наилучшей конструкцией соединения внахлестку следует признать «акую», в которой длина нахлестки невелика, клей эластичен, клеевая прослойка достаточно толстая, а склеиваемый материал жесткий и также имеет большую толщину.

Формальный анализ напряжений, возникающих в клеевом соединении, приводит к выводу о том, что в конструкциях следует применять толстую и нежесткую клеевую пленку. В действительности это не так: из опыта известно, что клеевые соединения с толстой клеевой пленкой имеют обычно низкую прочность, а клеи с чрезмерно большой эластичностью отличаются высокой ползучестью под нагрузкой и не могут быть использованы в силовых конструкциях. Вместе с тем хрупкие клеевые пленки также нежелательны вследствие малой когезионной прочности, небольшого термического коэффициента линейного расширения и наличия в большинстве случаев значительных внутренних напряжений.

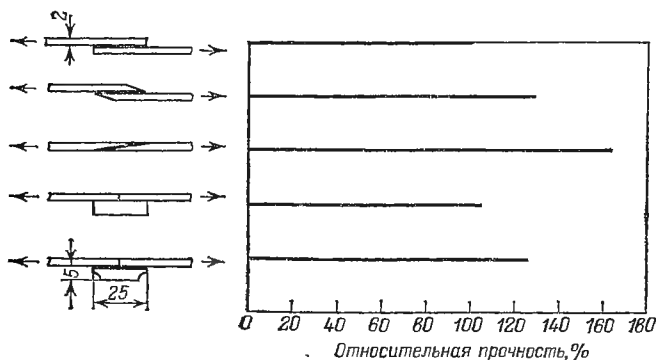
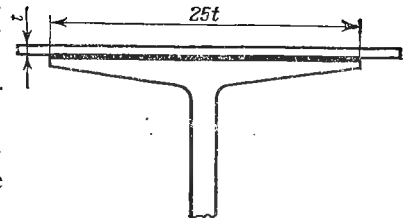


Рис. 3.7. Влияние конструкции соединения из дуралюмина на кле БФ-2 на прочность соединения при статическом сдвиге.

рис. 3.8. Рекомендуемые размеры поперечного сечения элементов, склеиваемых с обшивкой.



Совершенно очевидно, что общая прочность (а не разрушающее напряжение при сдвиге) клеевого соединения увеличивается прямо пропорционально ширине нахлестки, которая может превышать ее длину. Изменение прочности при сдвиге в зависимости от длины нахлестки показано на рис. 3.5, а влияние длины нахлестки и толщины металла на прочность при сдвиге клеевых соединений внахлестку — на рис. 3.6. Прочность при сдвиге клеевого соединения с односторонней накладкой (рис. 3.7) несколько выше прочности соединения внахлестку.

Прочность соединения с односторонней нахлесткой или накладкой двух материалов неодинаковой толщины занимает промежуточное положение между прочностью соединения двух толстых материалов и прочностью соединения двух тонких, причем ближе к последнему показателю. Усиливающее действие толстого элемента обуславливает большую равномерность распределения напряжений сдвига по длине клеевого шва и уменьшает ослабляющее действие неравномерного отрыва. В симметричных соединениях с двухсторонней нахлесткой или накладкой (см. рис. 3.2) ослабляющее влияние нормальных напряжений почти исключено.

Прочность при сдвиге клеевого соединения внахлестку повышается, если кромки скрепляемых элементов скошены, чем достигается более плавное изменение их сечений (см. рис. 3.7). Наибольшую прочность имеют усовые соединения, в которых напряжения более равномерно распределяются по длине шва. Это преимущество наиболее сильно проявляется при действии переменных нагрузок.

В некоторых случаях, когда по тем или иным соображениям возникает необходимость в применении термостойких клеев, как правило, не обладающих эластичностью, или если для изготовления конструкций используют тонкие металлические листы, целесообразно для усиления конструкции ставить у наружных кромок временные (при сборке) или постоянные (при эксплуатации) заклепки или применять точечную сварку.

Еще раз необходимо подчеркнуть, что при выборе формы клеевого соединения очень важно учитывать, что его прочность при сдвиге и равномерном отрыве значительно больше прочности при неравномерном отрыве. При сдвигающих напряжениях разрушающей силе противостоит большая часть клеевого слоя, в то время как напряжения при неравномерном отрыве действуют почти исключительно вдоль небольшого узкого участка клеевого слоя,

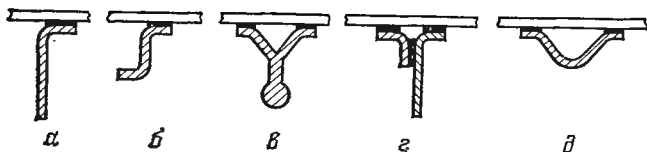


Рис. 3.9. Профили элементов каркаса, приклеиваемых к обшивке.

расположенного перпендикулярно направлению приложения нагрузки.

На рис. 3.8 приведены рекомендуемые размеры поперечного сечения элементов жесткости, склеиваемых с обшивкой, а на рис. 3.9 — различные профили элементов каркаса, приклеиваемых к обшивке. Полки таврового сечения элементов, уменьшающиеся по толщине в направлении кромок клевого шва, предотвращают коробление и обеспечивают получение прочного соединения. Профили в, г и д (рис. 3.9) более эффективны, чем а и б.

При расчете прочности клеевых соединений необходимо учитывать также влияние на прочность склеивания природы металла, способа предварительной обработки поверхности, отклонения от заданного режима склеивания, изменения прочностных свойств, условия эксплуатации конструкции и т. д. Так, клеевые соединения алюминиевых, титановых и медных сплавов во многих случаях обладают пониженной прочностью по сравнению с соединениями стали при использовании одного и того же клея. Однако некоторые клеи являются исключением: наиболее высокие показатели прочности достигаются не при склеивании стали, а при склеивании титановых сплавов.

Не следует забывать, что длительное нагружение и повышение температуры снижают прочность клеевых соединений (рис. 3.10).

Рассматривая клеевые соединения встык, представляющие собой торцовые соединения двух элементов, следует различать три варианта напряженного состояния:

напряжения растяжения, перпендикулярные плоскости склеивания, равномерно распределены по всей площади склеивания;

напряжения растяжения распределены по всей площади склеивания, но неравномерно;

растягивающие напряжения распределены не по всей площади склеивания, а сконцентрированы около кромки клевого шва.

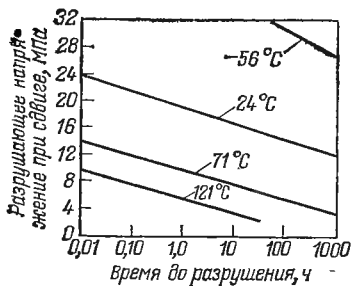


Рис. 3.10. Зависимость прочности при сдвиге клеевого соединения от продолжительности пребывания под нагрузкой при различных температурах (алюминиевый сплав толщиной 1,6 мм, длина нахлестки 33 мм).

В зависимости от того, одинаковы или различны по жесткости склеиваемые материалы, в последнем случае происходит расслаивание или отслаивание.

Идеальные условия чистого отрыва встречаются на практике очень редко. Обычно из-за трудностей, связанных с подгонкой склеиваемых поверхностей, происходит их смещение, в результате чего при нагружении появляются напряжения изгиба. Уже при незначительных изгибающих нагрузках или при наличии неравномерного отрыва (и отдира) прочность клеевых соединений встык резко снижается, причем уменьшение прочности в этом случае тем меньше, чем больше площадь склеивания. Поэтому чаще всего стыковые соединения применяют или в сочетании с соединениями внахлестку, или при склеивании больших поверхностей. Если применение таких соединений оказывается необходимым, то нужно предусмотреть их усиление: местное утолщение металла, подкрепление клеевого шва заклепками или сваркой и др.

Следует помнить также, что прочность клеевого соединения при неравномерном отрыве может быть в десятки раз меньше прочности при равномерном отрыве и что она зависит от толщины материала: чем толще металл (например, обшивка), тем прочнее соединение.

Учитывать следует еще одно обстоятельство — прочность при неравномерном отрыве соединений на некоторых клеях (например, эпоксидных) при повышенной температуре (в определенном интервале) может несколько возрасти, по-видимому, за счет увеличения податливости клеевого слоя и перераспределения напряжений.

Для выбора клеев для конкретной конструкции важное значение имеют также показатели длительной прочности и усталостные характеристики.

Необходимо напомнить и о влиянии толщины шва и внутренних напряжений на прочность, характеристики когезионных свойств клеящих полимеров, в особенности модули упругости и др. К сожалению, систематических данных по этим вопросам в литературе недостаточно. Большое значение для оценки свойств клеев и клеевых соединений, в частности эластических характеристик и поведения при отдира, имеют модули упругости.

На прочность клеевых соединений влияют также свойства металлов — чем выше модуль упругости листового металла, его предел пропорциональности и временное сопротивление растяжению, тем выше прочность его клеевых соединений при сдвиге.

Основные операции технологического процесса склеивания металлов

При разработке технологического процесса склеивания металлических конструкций следует руководствоваться прежде всего назначением и условиями работы изделия, свойствами выбранных

клеев и склеиваемых материалов, учитывая также вопросы, связанные с возможностями и экономическими аспектами промышленного производства. Исключительно важно понимать, что эффективность всех операций технологического процесса, а следовательно, и качество клееных изделий зависят от правильного и рационального сочетания основных параметров конструкции и технологии клеевого соединения [14].

Технологический процесс склеивания металлов складывается из следующих основных операций:

- подготовка клея;
- подготовка поверхности склеиваемых металлов;
- нанесение клея на соединяемые поверхности;
- подсушивание (открытая выдержка) нанесенного клея перед сборкой и отверждением;
- отверждение.

Подготовка клея. Для склеивания могут быть применены только клеящие материалы, отвечающие требованиям технических условий или инструкций. Обязательно определение внешнего вида, жизнеспособности (для клеев, составляемых из компонентов на месте применения), концентрации, вязкости и прочности склеивания. Необходимой является проверка срока годности клея.

Подготовка поверхности склеиваемых металлов имеет очень большое значение. Для обеспечения высоких показателей прочности склеивания необходимо очистить поверхность от различных загрязнений, так как малейшие следы масла или жиров даже от прикосновения рук могут привести к получению некачественного клеевого соединения (разрушение в этом случае произойдет на границе металл — клей). Очистка производится обычно с помощью куска чистой ткани или тампона из ваты, смоченных ацетоном, трихлорэтиленом или другими органическими растворителями. Эффективна обработка в парах растворителей, в частности трихлорэтилена. Эффективными для обезжиривания являются препараты ОП-7 и ОП-10 [10].

Установлено, что прочность склеивания металлов может быть значительно повышена путем специальной обработки поверхности, причем для разных металлов рекомендуются различные методы обработки — химические и механические [5, 12, 15]. В качестве примера влияния способа обработки поверхности металлов на свойства клеевых соединений в табл. 3.1 приводятся данные о влиянии состояния поверхности дуралюмина на прочность клеевых соединений на клеях БФ-2 и ПУ-2. Наиболее высокие показатели прочности клеевых соединений дуралюмина на клеях БФ-2 и ПУ-2 достигаются при обработке поверхности в гидropескоструйном аппарате*. Это объясняется тем, что поверхность ме-

* Обработка кварцевым песком запрещена в связи с возможностью заболевания работающих силикозом. Вместо обработки сухим кварцевым песком применяется гидropескоструйная обработка или обработка сухими металлическими опилками.

Т а б л и ц а 3.1. Влияние способа обработки поверхности дуралюмина на прочность при сдвиге клеевых соединений на клеях БФ-2 и ПУ-2

Вид поверхности	Разрушающее напряжение клеевых соединений на клее БФ-2, МПа					Разрушающее напряжение клеевых соединений на клее ПУ-2, МПа				
	-60 °С	20 °С	60 °С	после 60 циклов действия температур ± 60 °С	после действия воды в течение 30 сут	-60 °С	20 °С	60 °С	после 60 циклов действия температур ± 60 °С	после действия воды в течение 30 сут
Анодированная с наполнением хромпиком	7,1	23,2	11,1	23,7	20,6	13,2	18,1	15,7	15,7	9,7
Анодированная с наполнением водой	6,6	23,0	11,1	23,8	20,0	12,0	17,5	14,1	14,8	6,1
Плакированная	7,8	25,2	12,1	24,9	21,1	9,5	15,4	10,8	8,3	6,1
Опескоструенная	11,5	25,2	9,0	24,7	21,6	18,6	21,2	15,2	20,9	13,2
Строганая поперечная	7,4	23,1	6,7	24,1	20,5	9,3	11,2	12,1	8,4	4,0

талла в результате опескоструивания увеличивается. Состояние поверхности значительно меньше отражается на прочности клеевых соединений дуралюмина на клее БФ-2, чем на клее ПУ-2.

Адгезию клеев повышают также анодные пленки, широко применяемые в промышленности для предохранения алюминиевых сплавов от коррозии. Следует, однако, иметь в виду, что на неплакированных алюминиевых сплавах (Д16АТ, В-95 и др.) адгезия анодной пленки к металлам может быть ниже адгезии клеевого соединения.

Подготовка поверхности алюминиевых сплавов. В отечественной практике оптимальным способом подготовки алюминиевых сплавов является анодирование в серной и хромовой кислотах. С точки зрения защиты от коррозии предпочтительным является анодирование в серной кислоте (оптимальная толщина анодной пленки 7—8 мкм, температура анодной ванны 10—15 °С) с последующим наполнением анодной пленки в горячем растворе натриевого (или калиевого) хромпика.

Предельная прочность клеевых соединений при сдвиге определяется прочностью сцепления анодной пленки с поверхностью металла [7]. Кроме того, с повышением жесткости клея прочность клеевого соединения внахлестку на стандартном образце, как правило, снижается вследствие увеличения концентрации напряжений на концах нахлестки. Разрушение происходит в результате отрыва анодной пленки от поверхности металла.

Более совершенным способом подготовки поверхности является анодирование алюминиевых сплавов в хромовой кислоте. При этом анодная пленка, как правило, не отслаивается от металла.

Таблица 3.2. Влияние способа обработки поверхности дуралюмина на прочность при сдвиге клеевых соединений

Состав раствора и способ обработки	Температура обработки, °С	Продолжительность обработки, мин	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
			ВК-32-200	BC-10Т	ВК-32-ЭМ
Серная кислота (200 г/л); анодирование с наполнением хромпиком	13	25	16,4	19,1	22,7
Серная кислота (конц., 20 см³), хромовая кислота (100 г), вода (1000 см³); травление	65±5	5	15,1	21,5	23,3
Хромовая кислота (4,7 г), вода (100 см³); травление	65±5	3	14,8	18,4	22,7

Следует подчеркнуть, что максимальная прочность клеевых соединений при обоих способах анодирования достигается только в том случае, когда клей наносят на чистую анодную пленку не позже, чем через 0,5—1 ч после анодирования [7].

Эффективность способа обработки дуралюмина различными кислотами на примере клеев ВК-32-200, BC-10Т и ВК-32-ЭМ показана в табл. 3.2.

Известны и многие другие способы обработки поверхности алюминиевых сплавов перед склеиванием [15]. Большой интерес представляет метод химического травления алюминиевых сплавов в смеси серной и хромовой кислот, так называемый пиклинг-процесс. Сначала детали обрабатывают в парах трихлорэтилена (5 мин), затем погружают в жидкий трихлорэтилен на 15—20 мин и, наконец, после промывания холодной водой обрабатывают в течение 20—30 мин при 60—65 °С раствором, состоящим из концентрированной серной кислоты (22,5 масс. ч.), двуххромовокислого натрия (7,5 масс. ч.) и воды (70 масс. ч.). После обработки этим методом детали пригодны для склеивания в течение 7 сут. По прошествии указанного срока обработка должна быть повторена. Детали, подготовленные для склеивания, нельзя брать руками, хранить их надо в пеналах, ящиках, полиэтиленовых пакетах или на специальных стеллажах [7, 11].

Сравнительные испытания клеевых соединений на модифицированном эпоксидном пленочном клее ВК-24, выполненных из алюминиевого сплава Д16Т, подвергнутого анодному окислению в сернокислотном и хромовокислотном электролитах, а также обработке с помощью пиклинг-процесса, показывают, что сернокислотное окисление не обеспечивает высокой прочности соединений при склеивании эпоксидными композициями. Оптимальным способом подготовки поверхности алюминиевого сплава перед склеиванием клеями ВК-24 и ВК-31 является анодное окисление в хромовокислом электролите (табл. 3.3 и 3.4). [19].

Таблица 3.3. Влияние способа обработки поверхности
алюминиевого сплава Д16Т на прочность при сдвиге
клеевых соединений на клее ВК-24

Состояние образцов	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа								
	анодное окисление						пиклинг-процесс*		
	сернокислотное			хромовокислотное					
	-60 °С	20 °С	80 °С	-60 °С	20 °С	80 °С	-60 °С	20 °С	80 °С
Исходное	14,6	18	15,6	21,5	28	25,6	24	24,3	18
После воздействия воды в течение 30 сут	16,8	16,3	4,2	22	28,5	25	26	28,8	15
После выдержки в камере тропи- ческого климата в течение 3 мес.	15	17,8	4,2	22,4	27,4	10	19,5	17	—

* Обработка в растворе, содержащем 22,5 масс. ч. серной кислоты, 7,5 масс. ч. бихромата натрия и 70 масс. ч. воды при 60 °С в течение 30 мин.

Отмечается, что на прочность клеевых соединений оказывают влияние качество воды, используемой для промывки анодно-окисленных деталей, подвергаемых склеиванию, и операции протирки поверхности этих деталей. Применение жесткой воды приводит к нестабильности показателей, а протирка деталей обуславливает снижение показателей прочности. Следует применять обессоленную воду; протирка категорически запрещается.

Важным вопросом является хранение деталей, подвергнутых анодному окислению. Во избежание загрязнения поверхностей, подлежащих склеиванию, предложено применять специальные грунты [19].

Фирма «Ciba» рекомендует следующий метод химической обработки металлов, склеиваемых эпоксидными клеями Аральдит [16]. Алюминий и алюминиевые сплавы обрабатывают шкуркой или опескоструивают и производят травление в ванне следующего состава:

Серная кислота (плотность 1,82 г/см ³)	7,55 л
Хромовая кислота	2,5 кг
Бихромат натрия	3,75 кг
Вода	Около 40 л

Температура ванны 60—65 °С, продолжительность обработки около 30 мин. После обработки детали промывают сначала холодной, а затем горячей (50—65 °С) водой и сушат на воздухе или при 65 °С.

Подготовка поверхности сталей перед склеиванием. Существует большое число различных способов подготовки поверхности сталей путем травления и механической обработки [5, 7]. Предложено, например, травление при 20—30 °С

**Таблица 3.4. Влияние способа обработки поверхности
алюминиевого сплава Д16Т на прочность
при неравномерном отрыве клеевых соединений на клее ВК-24**

Состояние образцов	Прочность при неравномерном отрыве $\times 10$, кН/м								
	анодное окисление						пиклинг-процесс		
	сернокислотное			хромовокислотное					
	-60 °С	20 °С	80 °С	-60 °С	20 °С	80 °С	-60 °С	20 °С	80 °С
Исходное	140	120	230	260	380	300	350	370	400
После воздействия воды в течение 30 сут	70	140	240	180	410	350	230	370	300
После выдержки в камере тропи- ческого климата в течение 30 сут	100	150	90	150	310	250	200	200	210

(10—20 мин) в растворе концентрированной соляной кислоты [50% (об.)], концентрированной азотной кислоты [50% (об.)], воды [45% (об.)] и раствора хлорного железа (150 г на 1 л раствора смеси кислот).

Рекомендованы также различные способы травления нержавеющей стали [5, 7], однако заготовки и детали из этого металла можно склеивать и без специальной обработки поверхности. Достаточно их обезжирить, протерев тампоном, смоченным ацетоном, или промыть в водном растворе ОП-7 концентрацией 1,5—2,0 г/л при 75—80 °С в течение 3—5 мин.

Наиболее рационально поверхность деталей из стали (за исключением стали 30ХГСНА) перед склеиванием подвергать цинкованию или кадмированию с последующим пассивированием. Если это сделать невозможно, то можно обработать детали металлическими опилками, наждачной или стеклянной бумагой. Склеивание должно быть произведено не более чем через 6 ч после обработки. При склеивании стали 30ХГСА клеями ПУ-2 и БФ-2 лучшие результаты достигаются при опескоструивании, цинковании и кадмировании (табл. 3.5). Фосфатирование стальных поверхностей перед склеиванием не рекомендуется, так как прочность клеевых соединений снижается при разрушении фосфатной пленки.

Подготовка поверхности магниевых сплавов перед склеиванием является строго обязательной, поскольку эти сплавы легко подвергаются коррозии. Обычно сплав подвергают химическому оксидированию. Оксидная пленка и другие защитные пленки [2] не обладают достаточно хорошей адгезией к металлам, что приводит к образованию относительно непрочных клеевых соединений. В качестве одного из способов подготовки рекомендуется следующий: поверхность магниевых сплавов обезжиривают трихлорэтиленом, обрабатывают раствором

Таблица 3.5. Влияние способа обработки поверхности стали 30ХГСА на прочность клеевых соединений на клеях ПУ-2 и БФ-2

Вид поверхности	Разрушающее напряжение при сдвиге/клеевых соединений на клее ПУ-2, МПа					Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений на клее БФ-2, МПа				
	—60 °С	20 °С	60 °С	после 60 циклов действия температур ±60 °С	после действия воды в течение 30 сут	—60 °С	20 °С	60 °С	после 60 циклов температур ±60 °С	после действия воды в течение 30 сут
Кадмированная	23,5	23,5	14,6	25,3	22,5	8,2	24,7	9,0	22,4	27,5
Оцинкованная	27,0	24,5	16,5	25,8	25,8	10,5	37,8	12,7	37,7	36,1
Фосфатированная	9,8*	10,2*	10,5*	11,8*	6,7*	7,2	11,0	9,3	10,5	11,1
Шлифованная	26,7	26,0	17,3	26,9	18,1	10,8	40,8	16,0	39,5	37,8
Полированная	25,5	24,7	17,7	26,4	11,0	8,1	34,6	16,3	33,0	31,9
Опескоструенная	27,5	26,1	18,5	29,5	24,3	12,7	40,5	14,5	39,6	39,6

* 100%-ное разрушение покрытия.

едкого натра (10 масс. ч. NaOH+80 масс. ч. воды) при 70—75 °С в течение 5 мин, затем промывают холодной водой, травят при 20 °С в течение 3 мин в растворе, состоящем из хромовой кислоты (10 масс. ч.), сульфата натрия (0,05 масс. ч.) и воды (100 масс. ч.), с последующим промыванием водой и сушкой деталей.

Подготовка поверхности меди и медных сплавов. Медь, бронзу и латунь обрабатывают пескоструйным аппаратом и затем обезжиривают. Рекомендованы также кислотные ванны, состоящие из 19 масс. ч. концентрированной серной кислоты, 12 масс. ч. кристаллического сульфата железа и 100 масс. ч. воды. Детали погружают на 10 мин в такой раствор, нагретый до 65—71 °С, потом промывают водой и тщательно высушивают.

Известен способ обработки поверхности медных сплавов с применением раствора персульфата аммония или с использованием хлорного железа [5].

Подготовка поверхности титановых сплавов. Для этой цели широко используют травление в растворах минеральных кислот различного состава, например травление при 90 °С в течение 5—10 мин в концентрированной H₂SO₄ или травление при комнатной температуре в течение 2—3 мин в водном растворе 5% (масс.) тринатрийфосфата, 0,9%¹ (масс.) фтористого натрия и 1,6% (масс.) плавиковой кислоты с последующей тщательной промывкой и сушкой при 65—70 °С [5].

Существуют различные варианты анодирования титановых сплавов в 15%-ном растворе серной кислоты (а также с добавкой 2% хромовой кислоты), в 15%-ном растворе ортофосфорной кис-

лоты, в 5%-ном растворе формалина и др. [7]. Однако наиболее эффективны методы механической обработки поверхности титановых сплавов, в частности опескоструивание.

При химическом способе подготовки поверхности титана и его сплавов следует обращать особое внимание на то, что в некоторых случаях сплавы вступают во взаимодействие с компонентами растворов и (или) их поверхность наводороживается (растворение в сплаве выделяющегося при обработке атомарного водорода). Это может привести к значительному снижению прочности сплава. Учитывая это, необходимо выяснить, как влияет химический способ обработки поверхности на прочность клеевых соединений титановых сплавов [7].

Известны и другие методы подготовки поверхности титановых сплавов [17].

Обработка поверхности сплавов бериллия, никеля, хрома, цинка, олова и других металлов. Поверхность бериллия и его сплавов, обезжиренную в парах метилэтилкетона, обрабатывают 5%-ным раствором серной кислоты, промывают водой, после чего нейтрализуют 10%-ным раствором едкого натра (5 мин при 50—60°C) и снова промывают водой. Предложено также после обезжиривания в парах растворителя погружать детали на 3—4 мин в нагретый до 76—82°C 20%-ный водный раствор едкого натра с последующим промыванием холодной водой и просушиванием в течение 10—15 мин при 135—163°C [5].

Детали из никеля и его сплавов следует погружать на 4—6 с в концентрированную азотную кислоту (20°C), а затем промывать холодной водой и сушить при 20—25°C. Рекомендована также обработка составом из 15 масс. ч. хромового ангидрида и 20 масс. ч. соляной кислоты.

Никелированные детали нельзя подвергать травлению или опескоструиванию. Их рекомендуется протирать не содержащими хлора моющими средствами, промывать дистиллированной водой и сушить при 60°C. После такой обработки следует сразу же загрунтовать или склеить детали [17].

Хром и хромированные детали перед склеиванием сначала обезжиривают, затем погружают на 2—3 мин в раствор, состоящий из равных количеств концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды, нагретой до 86°C. После этого детали промывают холодной дистиллированной водой и сушат фильтрованным воздухом [5].

Поверхность цинка и оцинкованных металлов после промывки растворителем (ацетоном, метилэтилкетона) погружают на 2—4 мин в раствор, состоящий из 15 ч. концентрированной соляной кислоты в 85 ч. дистиллированной воды. После промывания теплой, а затем холодной дистиллированной водой и сушки при 60—72°C в течение 15 мин детали должны быть сразу же склеены или загрунтованы [5].

Поверхность олова перед склеиванием очищают растворителями, обрабатывают наждачной бумагой, затем раствором специального мыла, прополаскивают дистиллированной водой и просушивают при 20 °С фильтрованным воздухом [5].

Смоченную водой поверхность свинца рекомендуется зашкуривать наждачной бумагой, протирать мылом, промывать дистиллированной водой и сушить при 50 °С. Непосредственно перед склеиванием поверхность очищают трихлорэтиленом и как можно быстрее склеивают или загрунтовывают.

Кадмированные, посеребренные или позолоченные металлы перед склеиванием очищают и обезжиривают растворителем, протирают не содержащим хлора моющим средством, прополаскивают дистиллированной водой и просушивают при комнатной температуре фильтрованным воздухом.

Платину чаще всего очищают в парах растворителей и покрывают грунтом или сразу же склеивают. Можно также протереть поверхность щеткой, смоченной моющим составом, после чего ополоснуть водой и просушить. После такой обработки детали надо быстро склеить или загрунтовать [5].

Для подготовки поверхности урана наиболее эффективна электролитическая обработка с последующей выдержкой в атмосфере инертных газов в вакууме [18].

Адгезионные грунты позволяют обеспечить защиту подготовленной к склеиванию поверхности металла, сохранить ее активность, исключить операцию обезжиривания и предотвращают коррозию металла в клеевом соединении при эксплуатации в условиях воздействия повышенной влажности при температуре 50—70 °С [5, 11, 19, 20].

Таблица 3.6. Влияние адгезионных грунтов на свойства клеевых соединений алюминиевого сплава Д16 на клеях ВК-24 и ВК-31

Марки грунта	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	контрольные образцы	образцы, выдержанные в течение 30 сут	
		в воде	в камере тропического климата

Соединения на клее ВК-24

Без грунта	25/21	24/19	19/15
СПМ-102	25/19	24/20	20/18
СПМ-21	23/21	23/19	22/16
СПМ-70	24/20	24/18	20/14

Соединения на клее ВК-31

Без грунта	34/35	34/26	30/27
СПМ-102	34/32	32/25	30/25
СПМ-21	35/33	38/25	32/26

Примечания: 1. Образцы из сплава Д16 анодированы в хромовой кислоте.
2. В числителе приведены показатели при 20 °С, в знаменателе — при 80 °С.

**Таблица 3.7. Влияние адгезионного грунта СПМ-20 на свойства
клеевых соединений дуралюмина и стали на клеях ВК-13 и БФ-2**

Марки клея	Температура испытания, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
		без грунта	с грунтом СПМ-20
ВК-13	20	19/20	21/22
	200	5,5/5,5	6/6
БФ-2	20	20/23	25/28
	260	11/12	11/12,5

Примечание. В числителе приведены показатели для образцов из сплава Д16, обработанных шлифовальной шкуркой, в знаменателе — из стали Х18Ц9Т.

В состав грунтов входят пленкообразующий полимер, модифицированный соединениями, повышающими его адгезионные характеристики, и компоненты, обеспечивающие отверждение системы. Особое значение имеет введение в состав грунтов веществ, ингибирующих коррозионные процессы.

Отечественные адгезионные грунты СПМ-102, СПМ-70 и СПМ-21 помимо обеспечения защитных свойств способны повысить стабильности показателей исходной прочности, водостойкости и тропикостойкости клеевых соединений [20] (табл. 3.6).

Адгезионный грунт марки СПМ-20, содержащий в качестве модифицирующей добавки кремнийорганическое соединение, нашел применение при склеивании металлов клеями БФ-2 и ВК-13 (табл. 3.7) [20].

Технология применения адгезионных грунтов сводится к нанесению их на поверхность деталей окунанием, кистью, воздушным и электростатическим распылением. Сушка грунтов осуществляется при 20 °С в течение 30 мин, после чего на его поверхность наносят клей и его отверждают.

За рубежом фирмой «Ciba-Geigy» и многими другими разработаны различные адгезионные грунты, широко используемые при изготовлении силовых металлических конструкций.

Нанесение клеев. Для склеивания металлов используются жидкие, пленочные, пастообразные и порошкообразные клеи. Жидкий клей чаще всего наносят кистью или пульверизатором. В последнем случае необходимая вязкость клея достигается разбавлением клея обычно растворителями, входящими в его состав. Применение пульверизатора целесообразно при склеивании больших поверхностей; пульверизаторы работают под давлением 0,07—0,35 МПа, расстояние до склеиваемой поверхности должно быть около 25 см.

Применяется метод механического распыления клея: клей подается насосом под давлением 0,4—0,6 МПа в форсунку через отверстие, расположенное по касательной к поверхности канала форсунки. Струя клея движется под действием центробежных сил по цилиндрической поверхности, одновременно под действием избыточного давления поток клея перемещается по оси форсунки к

выходу. Из сопла форсунки клей выходит в виде спиральной струи, которая, дробясь на мелкие частицы, образует конусообразный факел, расширяющийся по направлению к детали [15].

Для нанесения клея можно использовать также клеевые вальцы, или окунать деталь в жидкий клей. При работе с очень вязкими системами (например, с клеями, содержащими наполнители) можно применять шпатели.

Предложено наносить клей в виде полосок, расположенных перпендикулярно действию нагрузки, что позволяет повысить прочность соединения [22].

Интересен метод нанесения жидких клеев распылением в электростатическом поле. Хорошо распыляются клеи, имеющие удельное объемное электрическое сопротивление порядка 10^6 — 10^7 Ом·см и высокую диэлектрическую проницаемость. Вязкость таких клеев должна находиться в пределах 15—40 с (по ВЗ-4). Для распыления применяют пневматические, электромеханические и электростатические устройства. Наиболее широко используется пневматический распылитель КРВ-2 [15]. Для нанесения на склеиваемые детали фенолокаучукового клея ВК-3 в электростатическом поле предназначена специальная установка УНК-1 [15]. Известны и другие устройства [21, 22].

Пленочные клеи, как правило (особенно модифицированные эпоксидные клеи), применяются без нанесения жидкого подслоя. Чаще всего они используются в сочетании с адгезионными грунтами. При использовании пленочных клеев их предварительно раскраивают по конфигурации деталей. Раскрой производят по шаблонам с помощью острых ножей или ножниц. К поверхности склеиваемых деталей пленку прикатывают с помощью холодного или нагретого ролика. Можно также закреплять пленку вакуумным способом, помещая деталь с клеевой пленкой в вакуумный мешок. Для прикатывания пленки могут быть использованы станки СПК-1 и СПК-2 [15].

Пастообразные клеи наносят шпателем, роликом и другими приспособлениями под давлением или в электрическом поле. Если клей содержит растворитель, то поверхности обязательно подвергают открытой выдержке и сушке для его удаления [7].

Пастообразные клеи обычно не содержат растворителя, но при комнатной температуре обладают некоторой текучестью. Поэтому при их нанесении следует строго контролировать расход, так как при недостатке клея возможны непрочности, а при избытке — сильное его растекание.

В последнее время [11] за рубежом появились порошкообразные клеи, которые наносят автоматизированным способом в электрическом поле, а также подвешивая детали на конвейере подобно тому, как это делается при нанесении порошкообразных красок. После нанесения и оплавления порошка детали охлаждают и хранят до сборки с нанесенным слоем клея в течение требуемого срока (до 15—30 сут).

В последнее время, в связи с большим успехом начинают использоваться клеящие системы, в состав которых входит основной пленочный клей и совмещающийся с ним пленочный или пастообразный клей, способный вспениваться (например, для стыковки сот или креплений их к силовым вставкам), а также совмещающиеся с этими клеями грунты [23].

Подсушивание (открытая выдержка) нанесенного клея. Для удаления из клеевого слоя растворителя, наличие которого приводит к образованию пористого шва с пониженной прочностью, производят так называемую открытую выдержку клея. Она может проводиться как при комнатной, так и при повышенной температуре. Иногда сначала пленку клея подсушивают на воздухе, а затем некоторое время выдерживают при повышенной температуре, при которой не должно происходить преждевременного отверждения клея. Как правило, при склеивании клеями, не содержащими растворителей, например Эпоксидом П и Пр, а также пленочными клеями, открытая выдержка не требуется.

Отверждение клея. Условия технологического процесса склеивания оказывают большое влияние на качество клеевых изделий и должны быть установлены с исключительной тщательностью. Методы нагревания при склеивании весьма различны. Во многих случаях наиболее эффективно нагревание в камерах, обогреваемых газом или электрическим током; можно использовать также инфракрасные лампы, которые особенно удобны при конвейерных процессах. Находят применение способы контактного нагревания. Для этой цели пригодны ленты из металлов с высоким электрическим сопротивлением, которые укладывают вблизи клеевого соединения и нагревают электрическим током. Применяется индукционный метод нагревания при склеивании металлов [2]. Для измерения температуры склеиваемых поверхностей, плит, прессов и пресс-форм применяются термопары, термометры, краски, чувствительные к изменению температуры, и т. д.

Давление при склеивании создается с применением вакуума. Для этой цели используют автоклавы или специальные прессы, в редких случаях — струбины, пружинные зажимы и болты. Создание давления с помощью вакуума или в автоклаве осуществляется эластичным пуансоном в виде вакуумного мешка или покрывала, принимающим контуры детали. При склеивании в автоклаве или с помощью вакуумного мешка значительно упрощается оснастка, но продолжительность нагревания до температуры склеивания относительно велика. Вакуумный и автоклавный способы широко применяются в производстве клеевых металлических деталей сложной конфигурации. Прессы с плоскими плитами и различные пресс-формы используются при массовом производстве клеевых плоских деталей или деталей с небольшой кривизной.

Описано применение мелких алюминиевых шариков в качестве «гидравлической жидкости» при склеивании в прессах крупногабаритных металлических деталей.

Для обеспечения правильного положения склеиваемых деталей друг относительно друга их необходимо фиксировать. Для этой цели рекомендованы различные способы [11, 13]; одним из наиболее простых является использование липкой ленты.

Представляет несомненный интерес процесс склеивания с помощью ультразвука. Отверждение клея в этом случае происходит в течение нескольких секунд. Правда, требуется термообработка, но, во-первых, без зажимных приспособлений и, во-вторых, при более мягких температурно-временных режимах, чем при обычном склеивании данными клеями [23].

Сотовые конструкции

Трехслойные панели, состоящие из сердцевины из легкого заполнителя и обшивки, представляют собой прочную и легкую конструкцию, пригодную для использования в производстве изделий ответственного назначения в ряде отраслей промышленности. В трехслойных панелях тонкая обшивка, укрепляемая легким заполнителем, при действии изгибающих нагрузок не теряет устойчивости вплоть до появления пластических деформаций [7, 24]. Применение сот дает экономию, позволяет сократить массу изделия в некоторых случаях на 15—20%. Срок службы сотовых конструкций при усталостных нагрузках значительно больше срока службы обычных конструкций; производство сотовых конструкций проще и экономичнее, особенно массовое производство.

Сочетание легкого заполнителя с металлической обшивкой позволяет использовать тонкие обшивочные материалы. В качестве материала для сердцевины в сотовых металлических конструкциях широко используются соты из тонкого металла, в особенности из алюминиевой фольги [24]. Для теплостойких конструкций рекомендуются стальные и титановые соты. Наиболее распространенный тип клееной панели с сотовым заполнителем, представляющим собой ячейки шестиугольной формы, показан на рис. 3.11, клеевое соединение сотовой ячейки с обшивкой изображено на рис. 3.12.

Механические свойства сотового заполнителя зависят главным образом от толщины стенок и размера ячеек. Прочность соединения обшивки с заполнителем также является функцией размера ячейки. На рис. 3.13 приведены данные, характеризующие изменение прочности клеевого соединения в зависимости от размера ячейки.

Для удаления летучих веществ, образующихся в процессе отверждения клея, в стенках сот обычно делают небольшие отверстия. Однако, поскольку сотовые конструкции с отверстиями (перфорированные) негерметичны и удерживают конденсирующуюся влагу, во многих современных металлических конструкциях используют неперфорированные соты. В этих случаях могут быть использованы только клеи, содержащие минимальные количества

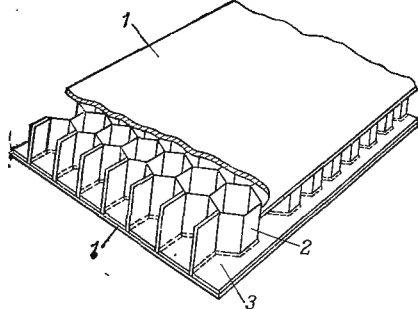


Рис. 3.11. Панель сотовой конструкции:
1 — обшивка; 2 — сотовый наполнитель; 3 —
клеевой слой, соединяющий наполнитель с об-
шивкой.

летучих. Сотовые наполнители изготавливают методом гофрирования и растяжения [2, 24].

В сотовых конструкциях кроме соединений сотового наполнителя с обшивкой имеются также клеевые соединения собственно сот, выполняемые в процессе по-

лучения наполнителя. Эти соединения не так нагружены, как соединения сот с обшивкой, главным образом благодаря сравнительно большой площади склеивания. С помощью клеев соединяются также смежные отсеки наполнителя и наполнитель с вкладышами, окантовками и другими деталями. Рекомендуемые схемы заделки панелей сотовой конструкции, в которых предусмотрено соединение законцовочных элементов панели с наполнением с по-

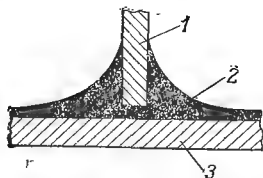


Рис. 3.12. Клеевой шов в соединении обшивки с со-
товым наполнителем:

1 — стенка ячейки; 2 — клей; 3 — обшивка.

мощью клея (вспенивающегося), представлены на рис. 3.14. На рис. 3.15 показаны схемы соединения трехслойных сотовых панелей между собой. Наиболее легкими и прочными следует считать варианты ж, з, и, к. Примеры стыковки трехслойных сотовых панелей между собой при сборке конструкции приведены на рис. 3.16 [7].

Слоистые клееные конструкции

Слоистые клееные конструкции представляют собой металло-полимерные системы, обладающие рядом исключительно интересных свойств и получивших широкое распространение в ряде отрас-

лей машиностроения и в других областях промышленности. Применение слоистых конструкций позволяет значительно повысить усталостную прочность и долговечность, обеспечивает минимальную концентрацию напряжений. Возникновение

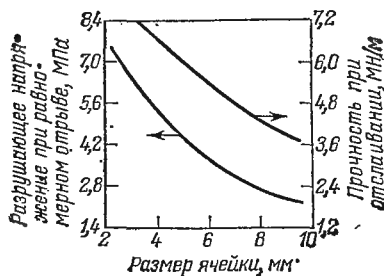


Рис. 3.13. Зависимость прочности клевого соединения обшивки с сотовым наполнителем от размера ячеек сот.

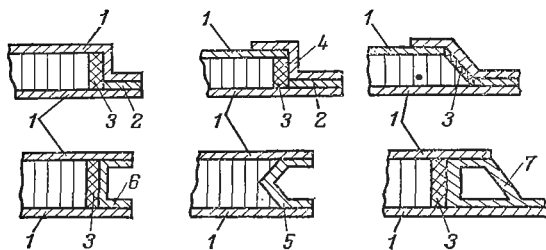


Рис. 3.14. Виды заделок трехслойных панелей:

1 — обшивка; 2 — усиливающая накладка; 3 — вспенивающийся клей; 4 — Z-образный законцовочный профиль; 5 — V-образный наклонный законцовочный профиль; 6 — законцовочный профиль в виде швеллера; 7 — специальный полый законцовочный профиль.

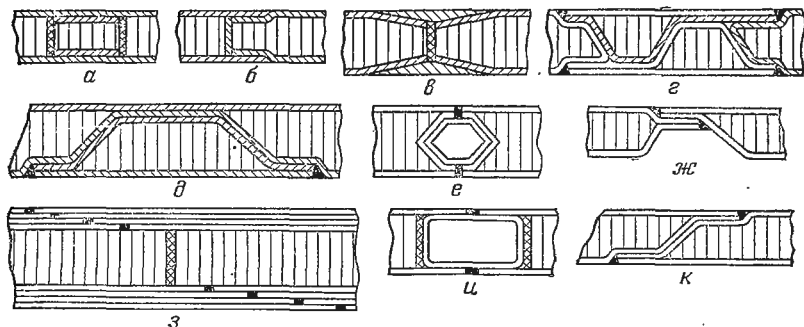


Рис. 3.15. Типовые схемы стыковки сотовых панелей между собой.

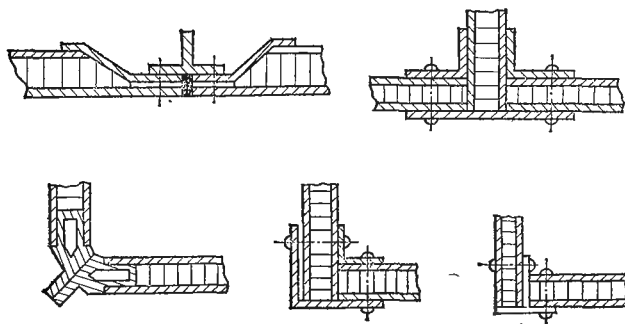


Рис. 3.16. Типовые схемы стыковки сотовых панелей между собой при сборке конструкции.

усталостных трещин в слоистом материале и скорость их распространения значительно меньше, чем в монолитном металле такой же толщины.

Так, исследование сопротивления распространению трещин в слоистом материале, склеенном эпоксидным клеем из 8 пластин плакированного алюминиевого сплава толщиной 0,84 мм, и в монолитном материале (образцы аналогичных размеров и формы) показало, что сопротивление слоистого материала примерно на 50% больше. Клееная полка лонжерона (клей ВК-3) превосходит по усталостной прочности цельную полку примерно в 4 раза.

Замена металлических деталей переменной толщины, полученных путем электрохимического фрезерования, на клееные слоистые детали позволяет не только значительно снизить расход металла и массу детали, но и существенно повысить прочностные характеристики конструкции. В 2—3 раза повышаются повторно-статическая прочность и акустическая стойкость конструкции, снижается расход металла на 15—20% и масса 1 м² конструкции на 0,5—0,7 кг, повышается в 1,5—2 раза производительность труда. Технология получения клееных слоистых деталей более производительна и экономична и не требует специальных мероприятий по защите окружающей среды.

Наиболее пригодным для изготовления слоистых металлических конструкций является отечественный эпоксидный пленочный клей марки у ВК-40, свойства и технология применения которого рассмотрены в гл. 1.

Слоистые конструкции могут быть выполнены и с применением фенолокаучукового клея ВК-25. Используются также клеи на основе полиолефинов и различные клеи-расплавы.

За рубежом для получения слоистых материалов также используются модифицированные эпоксидные клеи, в частности клеи Пластилок 717 В (фирма «B. F. Goodrich, Co.» США) и AF-66 (фирма «Minnesota Mining Manufacturing Co.»). Сообщается, что двух- и трехслойные клееные панели из листов титанового сплава толщиной 3 мм имеют такую же прочность, что и монолитные плиты такой же толщины.

Клей FM-137 американской фирмы «Bloomington», представляющий собой модифицированный бутадиен-нитрильным каучуком эпоксидный олигомер и выпускаемый в виде пленки, армированной синтетическим материалом дакрон, предназначен главным образом для слоистых материалов, а также для сотовых конструкций. Клей отверждается при 100—120 °С и обеспечивает хорошие прочностные характеристики в интервале температур от —55 до +120 °С. Значение разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений находятся в пределах 37—38 МПа при 20 °С и 12,6 МПа при 120 °С. Клеевые соединения устойчивы при низких температурах: разрушающее напряжение при сдвиге при —55 °С составляет 40,0—41,3 МПа. Клеи можно применять в сочетании с грунтом BR-127, содержащим ингибитор коррозии.

Клеесварные соединения получают при совмещении процессов контактной сварки и склеивания металлов. Клеесварные соединения обеспечивают герметичность клеевого шва и возможность применения обычного сернокислотного анодированного для антикоррозионной защиты поверхности изделия [15, 23, 25, 26].

Прочность клеевого слоя клееварного соединения меньше прочности аналогичного клеевого, ее нельзя подсчитать как простую арифметическую сумму прочностей сварной точки и клеевой прослойки на остальной площади нахлестки. Клеевая прослойка на концах нахлестки ослаблена действием отрывающих усилий, проявляющихся в большей степени в клееварных соединениях из-за увеличенной толщины слоя клея в них. С повышением толщины склеиваемых элементов напряжение сдвига клеевого слоя в клеевом соединении возрастает, а в клееварном — падает. На характер изменения напряжений влияет утолщение клеевого слоя в клееварных соединениях, повышение доли изгибающих нагрузок в краевых зонах нахлестки за счет увеличения эксцентриситета приложения нагрузки с повышением толщины образцов. На рис. 3.17 показано изменение прочности при сдвиге в зависимости от величины нахлестки в клеевом и клееварном одноточечных соединениях дуралюмина, выполненных с применением клея ВК-1. Наименьшей прочностью обладают те участки клеевой прослойки, которые находятся за границей сварных точек у краев нахлестки. Ослабленные участки охватывают почти всю площадь нахлестки тогда, когда соединение имеет один ряд точек; площадь этих участков относительно невелика, если точки расположены в два ряда.

При конструировании клееварных соединений необходимо принимать во внимание, что прочность сварных точек на отрыв отно-

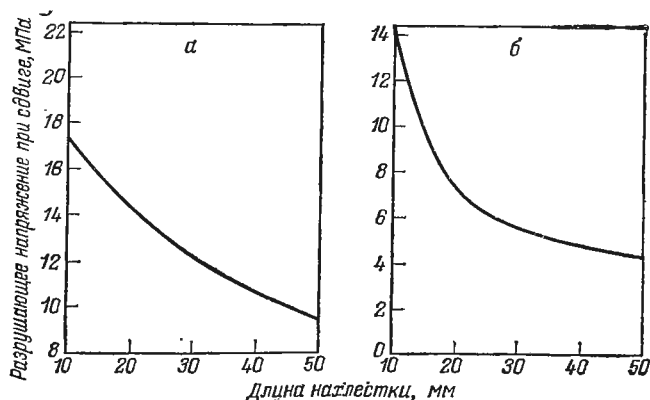


Рис. 3.17. Зависимость прочности при сдвиге клеевого (а) и клееварного (б) соединения на клее ВК-1 от длины нахлестки.

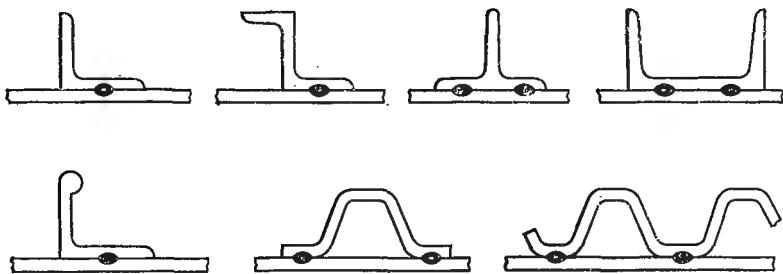


Рис. 3.18. Рекомендуемые типы клеесварных конструкций.

сительно невелика, а разрушающая нагрузка при отрыве клевого соединения почти в два раза превышает прочность при сдвиге. Поэтому клеесварные соединения рационально использовать в каркасных конструкциях. Наибольший эффект клеесварное каркасное соединение дает в конструкции, подверженной воздействию сжимающих нагрузок, направленных вдоль оси жесткости профильного набора. Клеевая прослойка предотвращает местную потерю устойчивости обшивки и повышает конструктивную прочность панели.

При конструировании клеесварных каркасных соединений следует учитывать технологические особенности их изготовления; в частности, необходимо обеспечить возможность подвода прямых электродов на стационарных сварочных машинах, т. е. применять конструктивные элементы открытого типа (рис. 3.18).

При выборе рациональной конструкции клеесварного соединения следует рассматривать положительные качества и технологические возможности каждого конкретного варианта. Клеесварные соединения рекомендуется использовать для изготовления ответственных силовых конструкций из алюминиевых, магниевых и титановых сплавов, а также низколегированных углеродистых нержавеющей теплостойких сталей в виде листов или профилей.

Для клеесварных соединений применяют клеи с невысокой вязкостью, выделяющие при нагревании минимальное количество летучих, не загрязняющие неметаллическими включениями литое ядро сварных точек, нечувствительные к изменениям давления при склеивании и способные образовывать прочное соединение при давлениях, не превышающих 0,1 МПа. Клеи не должны также вызывать коррозию алюминиевых сплавов, должны обладать стойкостью к действию кислот и щелочей в пределах концентраций, используемых при сернокислотном анодном оксидировании. Для изготовления клеесварных конструкций могут применяться клеи ВК-1, ВК-1М, ВК-1МС, К-4С, КС-609, КЛН-1 и Л-4.

При получении клеесварных соединений применяют три способа нанесения клея: внутришовное (капиллярный способ), поверх-

ностное и внутришовное с поверхностной герметизацией [27, 28]. Клей наносят на сопрягаемые поверхности жесткой кистью с длинной ворса 10—15 мм. Для предотвращения непрочных суммарная толщина слоя клея на обеих поверхностях должна быть не меньше ширины зазора между деталями после сварки. При сварке материалов толщиной до 1—1,2 мм клей можно наносить только на одну из соединяемых поверхностей. Клей, содержащие растворитель, необходимо предварительно выдерживать на воздухе для испарения растворителя. Сущность капиллярного метода заключается в том, что на кромки сварного точечного соединения внахлестку с помощью шприца, снабженного сменными насадками с различным диаметром выходного канала, наносят клей невысокой вязкости (рис. 3.19).

Следует отметить, что при циклических нагрузках большое влияние на прочность клеесварных соединений оказывают размеры деталей, концентрация напряжений в них, неоднородность состава и структуры металла, состояние поверхностных слоев и др. В клеевом соединении напряжения концентрируются в основном у самого края нахлестки, и усталостная прочность клеевого соединения при циклических нагрузках выше прочности сварного. Следовательно, уменьшение концентрации напряжений по рабочему сечению клеесварного соединения способствует повышению работоспособности соединения при вибрационных нагрузках.

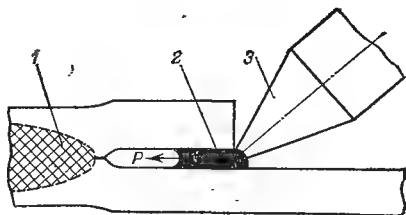
Несмотря на очевидное снижение концентрации напряжений около сварной точки, приводящее к значительному увеличению предела усталости клеесварного соединения за счет перераспределения нагрузки на клеевую прослойку, разрушение клеесварных соединений с однорядным швом происходит в зоне термического влияния сварной точки. В однорядном клеесварном соединении ослабленная зона клеевой прослойки, испытывающая наиболее опасные напряжения неравномерного отрыва, распространяется почти на всю площадь нахлестки.

Клеесварные соединения внахлестку примерно в два раза выносливее, чем сварные, а клеесварные, выполненные встык с жесткой накладкой, на 45—60% выносливее сварных. Прочность клеесварного соединения при ударных нагрузках в 2,5 раза выше прочности сварного и в 4,7 раза выше прочности клеевого соединения.

Стойкость клеесварных соединений к термическому старению в основном зависит от свойств применяемого клея. Так, клеесвар-

Рис. 3.19. Схема введения клея в сварное соединение капиллярным методом:

1 — ядро сварной точки; 2 — клеевой слой; 3 — шприц, наполненный клеем, Р — капиллярное давление.



ные соединения на клею Л-4 при 60 °С обладают сравнительно невысокой прочностью. Прочность клеесварных соединений на клею ВК-1 почти в три раза больше прочности сварных соединений. Эти соединения могут работать при температуре 100 °С и выше. Прочность клеесварных соединений на эпоксидных клеях выше прочности сварных соединений [29—33].

Клеесварные соединения применены в конструкциях космических кораблей и ракеты-носителя «Кентавр» и при сборке головного обтекателя для ракеты «Титан-3-Кентавр» [31, 32, 34]. Сообщается также об использовании клеесварных панелей в конструкции вертолета Сикорски S-67 и о намерении использовать их в самолете Локхид С-130, причем в качестве основного преимущества отмечается снижение массы конструкций и экономическая целесообразность [34].

Клеезаклепочные, клеевинтовые и клееболтовые соединения

Одним из эффективных путей повышения усталостной прочности металлических конструкций является применение комбинированных клеемеханических соединений [35]. Наибольшее распространение в ряде отраслей машиностроения получили клеезаклепочные соединения, обладающие в 1,5—2 раза более высокой прочностью по сравнению с клеевыми соединениями и большей надежностью и долговечностью [15, 36, 37]. Клеезаклепочное соединение может быть выполнено двумя способами:

склеивают (внахлестку) два листа и по отвержденному клею производят сверление и клепку;

сверлят отверстия под заклепки, наносят в зоне соединения пастообразный клей и осуществляют клепку; в этом случае давление при склеивании создается заклепкой.

Для изготовления клеезаклепочных соединений применяют эластичные клеи, обладающие текучестью и хорошо заполняющие зазоры между соединяемыми поверхностями. Наиболее подходящими являются пастообразные клеи холодного отверждения. Лучшим клеем для этой цели является пастообразный клей ВК-37 на основе модифицированного эпоксидного олигомера. Указывается также на возможность применения клеев ПУ-2, ВК-5, КЛН-1 и др.

Данные о прочности различных соединений обшивок и элементов жесткости в панелях из дуралюмина при сжатии приведены в табл. 3.8.

Клеевинтовые и клееболтовые соединения могут быть выполнены двумя способами: с постановкой винтов или болтов по отвержденному клеевому соединению и с постановкой винтов или болтов по незатвердевшему клею с последующим отверждением клея в комбинированном соединении.

Для повышения герметичности рекомендуется под головки заклепок, винтов или болтов дополнительно подкладывать шайбы,

**Таблица 3.8. Прочность при сжатии соединений обшивок
и элементов жесткости из дуралюмина**

Температура испытания, °С	Критическое напряжение в обшивке клеезаклепочной панели, МПа	Относительная прочность панелей*, %	
		клееных	клепаных
20	213	86	81
100	197	97	88
150	175	86	94
300	70	0	105

* Прочность клеезаклепочной панели принята за 100%.

высеченные из тонких клеевых пленок (0,05—0,10 мм), или покрывать головки жидким клеем. С этой целью заклепки головками приклеивают к металлическим пластинам (плоские головки) или к листовой резине (сферические головки), предварительно покрытым клеем 88Н. После этого заклепки окунают в жидкий клей, выбранный для изготовления клеезаклепочного соединения, и высушивают.

Весьма эффективным методом повышения герметичности комбинированных соединений является нанесение с помощью кисти или шприца перед отверждением клея на кромки и стенки тонких жгутиков клея или герметика.

Показано, что клеевинтовые соединения, выполненные с использованием эпоксидных и полиэфирных клеев, имеют лучшие показатели длительной прочности и менее чувствительны к изменениям температуры и климатических условий, чем клеевые соединения на этих клеях [38].

Дефекты склеивания

Дефекты в клееных изделиях возникают чаще всего в случае несоблюдения технологических параметров процесса склеивания или при использовании некачественного клея. Пониженная прочность соединения может явиться следствием плохой подготовки склеиваемых поверхностей, наличия местных непроклеев вследствие плохой пригонки соединяемых поверхностей, а также недостаточного и неравномерного давления при склеивании; отрицательно влияет высокая вязкость клея или нанесение слишком тонкого слоя [15]. Местные непроклеи чаще всего встречаются при соединении изделий сложной конфигурации вследствие применения несовершенных методов создания давления.

Серьезным дефектом является пористый клеевой шов, который может образоваться в результате недостаточно длительной открытой выдержки или при открытой выдержке при слишком низкой

температуре, т. е. в тех случаях, когда в клеевом слое остается растворитель. Пористый клеевой шов образуется также при недостаточном давлении или при соединении плохо пригнанных заготовок с большими зазорами.

Утолщенная клеевая прослойка с пониженной прочностью при сдвиге и равномерном отрыве может образоваться в результате недостаточного давления при склеивании, плохой подгонки склеиваемых поверхностей, а также при слишком большой продолжительности открытой и закрытой выдержки.

Расслаивание и трещины в клеевом слое обычно возникают в результате действия внутренних напряжений из-за применения слишком высоких давлений. «Голодная склейка» получается также при высоких давлениях или в результате нанесения клеевого слоя недостаточной толщины.

Неприклеи и утолщения в клеевой прослойке выявляются с помощью специальных приборов, а также простукиванием. В ряде случаев представляется возможным определение с известной степенью точности прочности клеевых соединений с помощью приборов типа Бондтестер фирмы «Fosberg» (Голландия).

Наиболее эффективной борьбой с дефектами клеевых соединений является четкий и строгий пооперационный контроль всех стадий технологического процесса склеивания.

СКЛЕИВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Клеи широко применяются в машиностроении, строительной, деревообрабатывающей промышленности для соединения дерева, пластмасс, силикатного стекла, керамики, фарфора и многих других материалов. Во многих случаях склеивание является единственным возможным способом соединения разнородных неметаллических материалов.

При склеивании древесины используются преимущественно клеи из термореактивных олигомеров и полимеров. Склеивание пластмасс, стекла, керамики, фарфора, а также приклеивание этих материалов к металлам в зависимости от свойств склеиваемых материалов и условий работы клеевых соединений производится с помощью клеев на основе как термореактивных, так и термопластичных полимеров.

Технические требования к клеям для соединения неметаллических материалов (помимо общих требований, предъявляемых к клеям и изложенных выше) отличаются некоторой специфичностью. В частности, при оценке прочности склеивания, как правило, требуется, чтобы клеевое соединение было равнопрочно со склеиваемым материалом.

Подготовка неметаллических материалов перед склеиванием обычно сводится к созданию шероховатой поверхности и очистке от загрязнений. Придание шероховатости осуществляется с помощью опескоструивания, обработкой шкурками, напильником,

абразивным кругом и т. д. Очистка поверхности от загрязнений производится в большинстве случаев с помощью различных растворителей. Растворителями обычно обрабатывают почти все неметаллические материалы, исключая древесину и другие пористые материалы. Специальными реактивами обрабатывают трудно склеиваемые пластики — фторопласт-4, полиэтилен, полипропилен, фторорганические резины и др.

Нанесение клеев производится, как и при склеивании металлов, кистью, пульверизатором, напылением, шпателем, поливом, окунанием и др. При соединении пористых материалов (древесины, пенопластов, керамики и др.) количество наносимого клея должно быть большим, чем при склеивании металлов. При склеивании клеями, содержащими растворители, как правило, необходима открытая выдержка. Условия склеивания (давление, температура, продолжительность) зависят от природы склеиваемого материала, характера подготовки поверхности, качества пригонки соединяемых деталей и от свойств применяемого клея.

Обычно для нагревания используют лампы накаливания с зеркальными колбами, а также кварцевые лампы, нагревание инфракрасными лучами и т. д. Склеивание неметаллических материалов при повышенных температурах проводят в прессах, обогреваемых паром или электрическим током, с помощью контактных электронагревателей, в печах.

Склеивание древесины

Для склеивания древесины [39—42] и приклеивания ее к другим неметаллическим материалам применяют главным образом фенолоформальдегидные, карбамидные клеи, а также клеящие композиции на основе резорциновых и фенолорезорциновых олигомеров. Значительно реже, главным образом для соединения древесных материалов с металлами, используют полиуретановые и эпоксидные клеи. Фенолоформальдегидные и резорциновые клеи, являющиеся наиболее прочными и водостойкими, применяют главным образом для изготовления изделий ответственного назначения и в производстве слоистых древесных пластиков. Наиболее широко используются карбамидные клеи, основная область применения которых — мебельная промышленность, производство фанеры, изготовление различных видов оснастки.

Технологический процесс склеивания древесных материалов складывается из следующих основных операций:

подготовка древесины к склеиванию;

нанесение клея;

сборка и запрессовка изделий.

Подготовка к склеиванию. Древесина является очень гигроскопичным материалом, и ее влажность может колебаться в широких пределах. Степень влажности древесины оказывает большое влияние на прочность клеевых соединений. Во всех случаях влажность

склеиваемых материалов не должна быть более 18%. Отечественными нормами строительной техники допускается изготовление клееных конструкций из древесины с влажностью не более 15%. При склеивании авиационных деталей допускаются следующие значения влажности: массивная древесина — 7—10%, строганая фанера и шпон — 7—11%, древесные пластики — 4—6%. Сушка древесины перед склеиванием проводится обычными, принятыми в деревообрабатывающей промышленности методами.

В производственных помещениях, где выполняют работы по склеиванию деталей из древесины, необходимо поддерживать постоянную влажность воздуха (50—65%), обеспечивающую содержание влаги в древесине в пределах 7—10%. Температура воздуха и заготовок древесных материалов при склеивании синтетическими клеями без нагревания должна быть не ниже 16°C. При склеивании с подогревом температура помещения не должна быть ниже 8°C.

Обработка поверхности древесины, предназначенной для склеивания, должна обеспечивать плотное прилегание склеиваемых деталей и получение равномерной по толщине клеевой пленки. Склеиваемые поверхности деталей из древесных слоистых пластиков необходимо дополнительно обработать на пескоструйном аппарате или наждачной бумагой до достижения равномерной шероховатости.

После указанной обработки со склеиваемых поверхностей удаляют пыль волосяными щетками или обдувкой сжатым воздухом. Поверхность слоистых древесных пластиков при наличии на ней масляных и других пятен протирают дополнительно в местах загрязнений ацетоном или бензином. Подготовленные для склеивания заготовки нужно хранить при указанных выше температуре и влажности воздуха в помещении, изолированном от пыли.

Нанесение клея. В зависимости от вида клея и условий склеивания клей наносят на одну или обе склеиваемые поверхности. Фенолоформальдегидные клеи, сильно впитывающиеся в древесину, обычно наносят на обе поверхности (исключение составляют ясень и дуб). Клей наносят с помощью щетинных и лубяных кистей или роликовых клеенамазываютелей. Расход клея при нанесении на одну сторону должен составлять 180—250 г/м², а при нанесении на две стороны — 250—340 г/м². После нанесения клея дается открытая выдержка, в течение которой производится насыщение клеем поверхностных слоев древесины. Для фенолоформальдегидных клеев типа ВИАМ Б-3 продолжительность выдержки (открытая пропитка) составляет 4—15 мин. Продолжительность открытой выдержки зависит от температуры воздуха в помещении: чем выше температура, тем выдержка должна быть короче.

Сборка и запрессовка изделий. По окончании открытой выдержки детали собирают и выдерживают под давлением в течение определенного времени при комнатной или повышенной температуре в зависимости от свойств клея. Продолжительность выдержки под

давлением устанавливается для каждого конкретного случая опытным путем. Для фенолоформальдегидных клеев она обычно колеблется от 5 до 25 мин. По окончании нагревания склеиваемую деталь выдерживают под прессом в течение 10—15 мин. После склеивания производится так называемая свободная выдержка (до механической обработки) в помещениях с температурой не ниже 16 °С.

Давление при склеивании зависит от природы материала, клея и условий склеивания. При склеивании фенольными клеями деталей из древесины различных пород давление должно находиться в пределах 0,2—0,3 МПа, а при склеивании древесины с деталями из древесных слоистых пластиков — составлять 0,4—0,5 МПа.

Наиболее эффективным для большинства операций склеивания является использование стационарных механизированных прессовых установок, снабженных нагревательными устройствами и в случае необходимости вентиляционным оборудованием.

К числу стационарных относятся прессы с пневматическим и гидравлическим давлением. Весьма удобными являются пневматические прессы, в которых удается быстро создать требуемое давление. Гидравлические прессы обычно используются при склеивании изделий относительно небольших размеров при давлении 0,8 МПа и больше. Большой производительностью в ряде случаев характеризуются различные типы винтовых прессов.

Продолжительность выдержки склеиваемых деталей под давлением зависит от скорости отверждения клея, температуры воздуха и склеиваемых деталей, а также от природы соединяемых материалов. В табл. 3.9 приведены данные о минимальной продолжительности выдержки деталей из древесных материалов под давлением при склеивании фенолоформальдегидными клеями без нагревания.

Нагревание при склеивании производится с помощью контактных или рефлекторных электронагревателей в сушильных камерах, обдувкой теплым воздухом, в поле токов высокой частоты, а также инфракрасными лампами.

Таблица 3.9. Продолжительность выдержки под давлением деталей из древесных материалов, склеиваемых фенолоформальдегидными клеями без нагревания

Склеиваемые детали	Минимальная продолжительность выдержки под давлением, ч		
	16—20 °С	21—25 °С	26—30 °С
Детали из древесины и фанеры	5	4	3
Детали из дельта-древесины	12	10	8
Детали из дельта-древесины в сочетании с древесиной или фанерой	10	8	6

Таблица 3.10. Продолжительность выдержки под давлением и режимы нагревания контактными нагревателями при склеивании древесных деталей фенолоформальдегидными клеями (температура в клеевом соединении 50—60 °С)

Толщина нагреваемого материала, мм	Продолжительность выдержки деталей под давлением, мин			
	до включения нагревателя	при включенном нагревателе	после выключения нагревателя	всего под прессом
До 3	15	20	10	45
6	10	35	10	55
9	10	45	10	65
12	—	55	15	70
15	—	65	20	85

Электронагреватели изготовляют для каждого конкретного случая применительно к конструкции каждой склеиваемой детали. Нагреватели съемного типа используют обычно для склеивания небольших деталей в многэтажных прессах и при соединении обшивок с каркасами. Стационарные электронагреватели используют при выклейке обшивок из шпона на болванках и при других работах. Толщина прогреваемых деталей не должна быть больше 15 мм, при толщине до 10 мм применяется односторонний нагрев, при склеивании деталей толщиной больше 10 мм целесообразно применять двухстороннее нагревание. Продолжительность нагревания контактными нагревателями и выдержки под давлением устанавливают экспериментально. При работе с фенолоформальдегидными клеями можно исходить из приведенных в табл. 3.10 ориентировочных данных о продолжительности процесса склеивания.

Рефлекторные электронагреватели применяются главным образом при выполнении сборочных работ и при ремонте.

Нагревание в сушильных камерах применяется при склеивании деталей сложной конфигурации или толщиной более 15 мм. Нагревание производится воздухом с температурой 50—60 °С и относительной влажностью 55—60%. Воздух нагревается паровыми калориферами. Длительность процесса нагревания для каждого отдельного случая устанавливается опытным путем.

Нагревание теплым воздухом, который подается калориферно-вентиляционными устройствами (стационарными или переносными) по трубам или шлангам, используется преимущественно при соединении крупногабаритных агрегатов, собираемых на стапелях или на стендах. Скорость горячего воздуха 7—10 м/с, температура 50—60 °С при относительной влажности 55—60%. Продолжительность нагревания определяется опытным путем. После прогрева склеенные детали выдерживают в запрессованном состоянии до охлаждения (до 20—30 °С).

Нагревание в поле токов высокой частоты дает возможность очень быстро нагревать клеевые швы по всей толщине склеиваемого пакета.

Нагревание инфракрасными лучами является весьма эффективным не только при склеивании металлов или металлов с неметаллическими материалами, но и при склеивании древесины. Недостатком нагревания с помощью инфракрасных лучей является чувствительность метода к колебаниям напряжения и частоты тока в сети, а также некоторая неравномерность прогрева. Источниками нагревания инфракрасными лучами служат пустотные лампы накаливания и линейные или трубчатые нагревательные элементы.

Склеивание пластмасс

Выбор клея для соединения пластических масс в значительной степени зависит от химической природы склеиваемых материалов, условий работы клевого соединения в конструкции и технологические возможности в каждом конкретном случае.

Независимо от химической природы практически почти все полимерные материалы, включая неполярные, подвергнутые специальной поверхностной обработке, могут быть склеены отверждающимися при обычных температурах клеями на основе полиуретанов и эпоксидов. Для склеивания при нагревании кроме полиуретановых и эпоксидных клеев пригодны модифицированные фенолформальдегидные и др.

Во многих случаях пластики на основе термопластичных полимеров (полимеры винилхлорида, стирола, эфиров акриловой и метакриловой кислот и др.) хорошо склеиваются без нагревания (с образованием равнопрочных с материалом соединений) с помощью соответствующих растворителей или клеев, представляющих собой растворы полярных линейных полимеров в растворителях или мономерах [43, 45].

При конструировании клеевых соединений пластических материалов следует учитывать тип конструкции, величину, направление и продолжительность действия нагрузки, влияние эксплуатационных факторов, а также экономическую целесообразность изготовления клееного изделия [46, 47, 73]. Технические требования, предъявляемые к клеевым соединениям конструкционных пластиков, и факторы, определяющие прочность их клеевых соединений, во многом аналогичны рассмотренным выше и относящимся к металлам. Виды клеевых швов деталей из листовых пластических материалов приведены на рис. 3.20.

Прочность клеевого соединения пластических материалов зависит от геометрической формы и жесткости соединяемых элементов, упругоэластических свойств клея, толщины клеевого слоя и соединяемых материалов, эксцентриситета приложения и характера прилагаемых нагрузок и др. Наиболее изучены простые виды соединений — внахлестку и на ус. Основное требование, предъявляемое к конструкциям, — наибольшая площадь склеивания с учетом

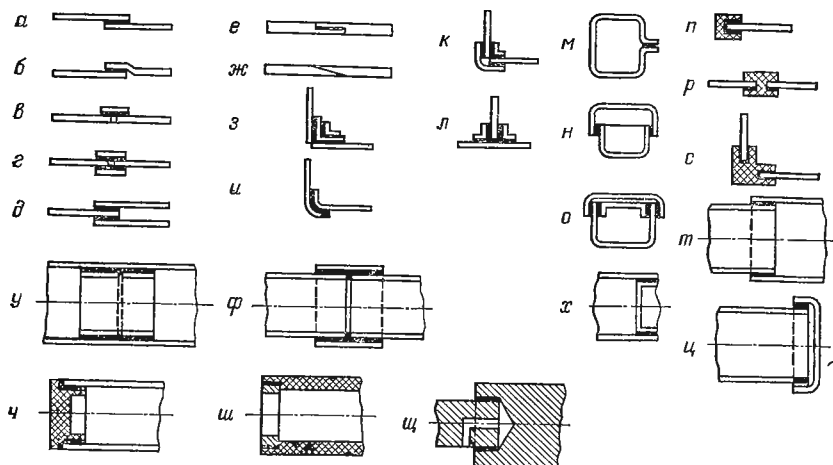


Рис. 3.20. Виды клеевых швов:

а — внахлестку; *б* — встык с подсечкой; *в* — встык с одной накладкой; *жс* — на ус; *з* — *к* — угловые; *л* — тавровые; *м* — *о* — при изготовлении полых профилей; *п* — *с* — пазовые; *т* — *ф* — телескопические (круглые); *х* — *ц* — присоединение доннышка или крышки к сосуду; *щ* — соосное втулки с цилиндром; *џ* — соосное двух стержней (клеевая прослойка зачернена).

действия нагрузки в направлении максимальной прочности клеевого соединения.

Анализ напряжений в нахлесточных соединениях эластичных материалов показал, что касательные напряжения в клеевом слое распределяются неравномерно не только по длине, но и по ширине нахлестки, причем они концентрируются по углам нахлестки [48]. Расчет нахлесточного соединения сводится в основном к установлению площади склеивания и длины нахлестки. Обычно используется зависимость, связывающая размеры с прочностными характеристиками:

$$\tau_b = B \sqrt{dl}$$

где τ_b — разрушающее напряжение при сдвиге; d — толщина клеевого слоя; l — длина нахлестки; B — коэффициент.

Наиболее эффективно соединение на ус, в особенности для материалов с одинаковыми деформационными свойствами. Поскольку в соединении на ус действуют одновременно растягивающие и сдвиговые напряжения, величина их будет зависеть от площади склеивания, т. е. от угла скоса. При соответствующем угле скоса может быть получено соединение, прочность которого будет выше прочности соединяемых материалов.

При выборе формы клеевых соединений анизотропных материалов (например, стеклопластиков) следует учитывать направление ориентации волокон.

Кроме формы и размеров клеевого соединения большое значение имеет правильный выбор клея применительно к особенностям конструкции и соединяемых материалов. Так, соединения внахлестку тонких нежестких листов требуют применения эластичных клеев при относительно большой толщине клеевого слоя. Детали сравнительно большой толщины из жестких материалов следует склеивать жесткими, прочными клеями.

Склеивание пластмасс на основе термореактивных полимеров

При склеивании термореактивных пластмасс прежде всего следует учитывать химическую природу соединяемых материалов, их растворимость и состояние поверхности. Необходимо также принимать во внимание термический коэффициент линейного расширения материалов, технологию процесса склеивания, конструктивные особенности изделия и условия его эксплуатации.

Для склеивания пластмасс на основе фенолоформальдегидных олигомеров наиболее часто используются фенольные (типа ВИАМ Б-3), модифицированные фенольные (БФ-2, ВК-32-200), полиуретановые (ПУ-2, ВК-5) и эпоксидные (ВК-9, К-153, Эпоксид П и Пр) клеевые композиции.

Склеивать текстолиты и древесные пластики между собой и с древесиной можно фенолоформальдегидными клеями, отверждающимися с помощью кислых отвердителей (контакта Петрова). Клей наносят в один слой, дают открытую выдержку в течение 5—15 мин, затем закрытую выдержку в течение 20 мин (с начала сборки до начала запрессовки) и выдержку под давлением 0,05—0,5 МПа, продолжительность которой зависит от температуры склеивания и типа склеиваемых материалов и колеблется от 6 до 16 ч. Продолжительность выдержки может быть сокращена за счет повышения температуры склеивания до 50—60 °С.

При склеивании текстолитов, стеклотекстолитов, древесных слоистых пластиков клеем БФ-2 его наносят на склеиваемые материалы в два слоя; расход клея на каждый слой 150—200 г/м². Каждый из нанесенных слоев высушивают сначала при 16—30 °С в течение 30 мин, а затем при 50—60 °С в течение 15 мин. Заготовки с нанесенным клеем складывают и запрессовывают в прессе, снабженном контактными или какими-либо другими нагревателями. Давление при склеивании 0,5—2 МПа. Для деталей сложной конфигурации следует придерживаться верхнего предела давлений. Выдержка под давлением зависит от температуры склеивания:

Температура, °С	120—125	130—135	136—140
Продолжительность выдержки, мин	50—60	25—30	20—25

Время выдержки считают с момента достижения требуемой температуры в клеевом шве, которую контролируют с помощью тер-

мопары или термометра. Снятие давления производят после охлаждения склеенных деталей до 40 °С.

При склеивании стеклопластиков между собой целесообразно (но не обязательно) применять клеи, по химической природе близкие к связующему в стеклопластиках. Поверхность заготовок из стеклопластиков, подлежащих склеиванию, необходимо очистить от пленок целлофана или смазок, которые использовались при формировании изделий для предотвращения прилипания изделия к форме. Наиболее эффективно применение эпоксидных композиций, в том числе и пленочных клеев ВК-24, ВК-31 и др. При склеивании стеклопластиков и изделий из них могут быть использованы также полиэфирные клеи и применен высокочастотный метод нагревания, а также другие клеи и способы склеивания [49, 50].

Эффективна предварительная обработка поверхности склеиваемых материалов поливиниловым спиртом, поливинилбутиральфурфуралем, модифицированными алкидными смолами или их композициями с аминоалкоксисиланами, в частности 3%-ным спиртовым раствором поливинилбутиральфурфурала или раствором этого полиацетата, модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисилоном или аминогексаметиленаминометилтриэтоксисилоном с последующей сушкой при 90 °С для удаления растворителя. Клеевые соединения стойки к старению при 200 °С в течение 1000 ч [51].

При использовании полиэфирных и эпоксидных клеев для склеивания стеклопластиков рекомендуется обрабатывать их поверхности растворами поливинилового спирта, винилтрис(2-метоксиэтокси)силаном, γ -аминопропилтриэтоксисилоном, винилтрихлорсиланом, винилтриэтоксисилоном [52].

Для склеивания полиэфирных пластмасс используются полиэфирные композиции (ПН-1 и др.), а также эпоксидные и фенолоформальдегидные клеи. Аминопласты с успехом могут быть склеены композициями на основе карбамидоформальдегидных и меламиноформальдегидных олигомеров. В некоторых случаях, когда необходима высокая прочность и водостойкость соединений, применяют клеи типа БФ-2, БФР-4, ПУ-2 и эпоксидные композиции.

Кремнийорганические пластики соединяют клеями на основе кремнийорганических соединений и фенолокаучуковыми типа ВК-13.

Склеивание пластмасс на основе термопластичных полимеров

Термопласты рекомендуется склеивать с помощью растворителей, смесей растворителей или растворов склеиваемых полимеров. В процессе обработки соединяемых поверхностей указанными реагентами происходит их размягчение. Соединение размягченных участков при минимальном давлении обеспечивает прочность склеивания, равную или близкую к прочности склеиваемых пластиков. Использование растворов полимеров способствует образованию однородного клеевого шва.

Склеиваемые поверхности должны быть чистыми, сухими и хорошо пригнанными друг к другу. Клей наносят так, чтобы размягчение произошло по всей поверхности и на достаточную глубину. Клей можно наносить кистью, шприцем, распылять его, наносить методом погружения. Выдержка под давлением должна продолжаться до образования твердого клеевого слоя; только после этого можно производить механическую обработку и отделку склеенных деталей.

Чтобы обеспечить необходимую прочность соединения, иногда поверхности пластиков армируют тканями путем приплавления или приклеивания их с помощью растворителей или клеев.

«Инертные» (неполярные) термопласты, к которым относятся материалы на основе полиэтилена, полипропилена, фторопластов и фторкремнийорганических материалов, могут быть склеены полиуретановыми (ПУ-2), эпоксидными (К-153), фенолокаучуковыми (ВК-32-200) и другими клеями после обработки поверхности пластиков. Температура отверждения клеев должна быть ниже температуры размягчения склеиваемого термопласта.

Для обработки полиэтилена используют смесь, состоящую из 75 масс. ч. двуххромовокислого калия и 1500 масс. ч. серной кислоты, растворенных в 120 масс. ч. дистиллированной воды. После обработки в ванне указанного состава (при комнатной или повышенной температуре) пластик промывают холодной водой и сушат.

Для склеивания фторопласта-4 достаточно эффективным является способ обработки поверхности полимера в течение 15 мин при комнатной температуре раствором металлического натрия в смеси нафталина и тетрагидрофурана. Прочность при равномерном отрыве клеевого соединения фторопласта-4, обработанного указанным способом, на эпоксидном клее составляет 10—12 МПа, при сдвиге — 11,0 МПа.

Химически обработанные пластики могут быть склеены со сталью и дуралюмином с помощью указанных выше клеев; прочность клеевых соединений при отрыве для соединения полиэтилена со сталью на клеях ПУ-2 и К-153 составляет при 20°C 8,0—8,5 МПа. Клеевые соединения полипропилена с дуралюмином имеют разрушающее напряжение при отрыве (20°C) на клеях ПУ-2 и К-153 7,0—8,0 МПа.

Склеивание фторопласта-4 со сталью с применением клеев ПУ-2 и ВК-32-200 позволяет обеспечить прочность при отрыве при 20 и 200°C около 10,0 МПа.

Фторкремнийорганическая резина (ИРП-1144) может быть склеена с дуралюмином клеями ПУ-2 и ВК-32-200; прочность клеевых соединений при отрыве составляет 4—5 МПа при 20°C.

Склеивание органического стекла. Клеевые соединения органического стекла широко применяются при изготовлении остекления самолетов и автомашин, в приборостроении и других отраслях техники. Клеи применяются также при соединении органиче-

ского стекла с лентами из капронового, акрилонитрильного и других синтетических волокон в так называемом «мягком» (безболтовом) креплении фонарей самолетов. Основная трудность склеивания органического стекла состоит в чувствительности этого материала к органическим растворителям, вызывающим образование на его поверхности микротрещин («серебра»).

Основные виды клеевых соединений оргстекла — соединения внахлестку, на ус и встык с односторонней накладкой. Длина нахлестки и ширина накладки должны быть не менее четырехкратной толщины склеиваемых листов, длина уса — не менее 3—5 толщин листа. При склеивании на ус поверхности фасок должны быть ровными, толщина кромки уса должна быть не более 0,3 мм. Перед склеиванием производят подгонку заготовок из оргстекла. Усовые поверхности доводят циклей с точностью до 0,5 мм, причем разница в длине уса соединяемых поверхностей не должна быть более 1 мм. Перед склеиванием поверхность оргстекла обезжиривают бензином. Давление при склеивании должно быть в пределах 0,05—0,14 МПа при толщине материала 1,5—3 мм и 0,2—0,5 МПа при толщине более 3 мм.

Хорошие результаты при температурах до 100 °С обеспечивают клеи ПУ-2, ВЗ1-Ф9 и ВС-10ТМ. Прочностные характеристики клеевых соединений органического стекла на этих клеях приведены ниже:

	ПУ-2	ВЗ1-Ф9
Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа		
исходные данные	21,7	29,5
после выдержки при 60 °С в течение 500 ч	17,0	35,4
после воздействия температур ± 60 °С в течение 200 ч	25,0	21,7

Клей ВЗ1-Ф9 при склеивании оргстекла должен иметь начальную вязкость 40—60 с, жизнеспособность при 20 °С 3,5—5 ч. В процессе склеивания следует поддерживать температуру клея не выше 20 °С. Клей наносят щетинной кистью в один слой на каждую склеиваемую поверхность; расход 150—220 г/м². Режим склеивания: открытая выдержка при 20—25 °С в течение 5—10 мин, закрытая выдержка — не более 30 мин; давление 0,05—0,2 МПа; выдержка под давлением не менее 8 ч при температуре не ниже 20 °С, а после снятия давления до обработки склеенных изделий — не менее суток. При нагревании до 60—65 °С выдержка в запрессованном состоянии может быть сокращена до 1,5—2 ч.

При склеивании оргстекла с капроновой лентой клеем ВЗ1-Ф9 ленту покрывают клеем с обеих сторон; расход клея 700—800 г/м². Следует иметь в виду, что клей ВЗ1-Ф9 образует окрашенный клеевой шов, что уменьшает прозрачность стекла.

Клеем ВС-10ТМ склеивают теплостойкие органические стекла при 145 ± 5 °С и давлении 0,15—0,20 МПа. Клей не вызывает на

органическом стекле микротрещин. Клеи ВЗ1-Ф9 и ВС-10ТМ значительно снижают прочность склеенного стекла, клей ПУ-2 не оказывает такого действия.

При склеивании органических стекол, в том числе и теплостойких, фенольными клеями (ВК-14) при комнатной температуре и при нагревании соединения получаются прозрачными и бесцветными, микротрещины не образуются. Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге (20°C) не менее 17,0 МПа.

Склеивание поливинилхлорида, полиамидов, полимеров и сополимеров стирола, полиимидов и других термопластов. Для склеивания непластифицированного поливинилхлорида могут применяться растворители и клеи, представляющий собой растворы поливинилхлорида или перхлорвиниловой смолы в органических растворителях — дихлорэтано, трихлорэтано, метиленхлориде и др. Поверхность материала перед склеиванием обрабатывают шкуркой и обезжиривают ацетоном или хлорированным углеводородом. Клей наносят обычными способами с помощью кисти или ролика.

При склеивании пластифицированного поливинилхлорида применяют резиновые клеи (например, 88Н, 88НП), полиуретановые (ПУ-2) и др. При склеивании различных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида с металлами клей наносят только на металл; клеевой слой просушивают для удаления растворителя, и поливинилхлоридный пластик (без клея) накладывают на клеевой слой. Склеивание производят под прессом при давлении до 2,0 МПа или с помощью обогреваемого ролика при 150—160°C.

Для склеивания поливинилхлорида с металлом, деревом, бетоном наибольшее распространение получил клей ПЭД-Б, который хорошо склеивает винипласт и поливинилхлоридные пластикаты друг с другом, а также с дуралюмином, бетоном, штукатуркой, кирпичом и другими материалами. Разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений поливинилхлорида с металлом и бетоном на клее ПЭД-Б составляет 0,46—0,55 МПа (при 20°C).

Полиамиды склеивают между собой фенольно-спиртовыми растворами данного полиамида; с другими материалами и металлами полиамиды хорошо склеиваются клеем ПУ-2 [43].

Склеивание полимеров и сополимеров стирола производится при комнатной температуре клеем ПУ-2, который обеспечивает высокую прочность клеевых соединений при длительном тепловом старении, а также при действии переменных температур и в условиях тропического климата. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений сополимеров стирола с дуралюмином находится в пределах 7,0—10,0 МПа в интервале температур $\pm 60^\circ\text{C}$.

В качестве клеящих веществ для соединения полиэтилентерефталатных пленок предложены сополимеры этиленгликоля с терефталевой и себаценовой кислотами [5, 12, 53]. Клеем ТМ-60 на основе указанного сополимера склеивают пленку внахлестку или

**Т а б л и ц а 3.11. Прочность клеевых соединений
полиэтилентерефталатной пленки с металлами и неметаллическими
материалами, выполненных клеем на основе каучука СКТ**

Материал, склеиваемый с полиэтилентерефталатной пленкой	Прочность при расслаивании, МН/м			
	—60 °С	20 °С	60 °С	150 °С
Дуралюмин анодированный	115	140	100	60
Органическое стекло	73	108	100	—
Стеклотекстолит	68	89	85	40

встык; прочность полученных швов составляет не менее 80% прочности склеиваемой пленки. Теплостойкость клеевого соединения — около 100 °С.

Для склеивания полиэтилентерефталатной пленки с металлами, органическим стеклом, стеклотекстолитом и пластмассами может быть использован бензиновый раствор кремнийорганического каучука СКТ. Склеивание производится при комнатной температуре практически без давления. Соединения теплостойки (табл. 3.11), обладают высокой прочностью и устойчивы к действию воды.

Описаны также способы соединения полиэтилентерефталата с резинами [54]. Запатентован способ приклеивания полиэтилентерефталатной пленки к стеклу, керамике и металлам с использованием самой пленки в качестве клеящего средства [55].

Для склеивания полиимидов предложено использовать кремнийорганическую композицию Вискит У-2-28 в сочетании с предварительной обработкой поверхности пленки специальным аппретом. Нанесение аппрета и склеивание производится при комнатной температуре [56, 57]. Клеевые соединения полиимидных пленок ПМ-1 и ПМ-4 на композиции У-2-28 обладают высокой прочностью и стойкостью к действию повышенных температур и искусственного тропического климата.

Склеивание пенопластов на основе полистирола, поливинилхлорида и фенольных олигомеров между собой и с текстолитом или с древесными материалами можно производить клеями ВИАМ Б-3 или ПУ-2. Склеивание пенопластов с металлами и стеклотекстолитом следует выполнять с применением клеев БФ-2 и ВИАМ Б-3, причем клей БФ-2 наносят в качестве подслоя на металл или стеклотекстолит.

При склеивании пенопластов должен применяться клей ВИАМ Б-3, в состав которого вводят ацетон, при склеивании пенопласта ПС-4 следует использовать клей ВИАМ Б-3, в котором растворителем является спирт. При склеивании клеем ВИАМ Б-3 с подслоем БФ-2 пенопластов с металлами и стеклотекстолитом обеспечивается хорошее заполнение неплотностей в клеевых соединениях. Процесс склеивания можно проводить при комнатной температуре или при 50—60 °С.

Исключительно большое значение для нужд самолетостроения, строительства и машиностроения приобрел новый тип высокопрочных и в то же время легких материалов — композиционные материалы, представляющие собой полимерные связующие, армированные неорганическими волокнами: углеродными, борными, на основе карбидов кремния и бора, боридов, различных оксидов, нитевидными кристаллами, характеризующимися очень высокими значениями удельной прочности и удельного модуля упругости [58].

Композиционные материалы обладают более высокой усталостной прочностью, чем металлы, и отличаются меньшей чувствительностью к концентрации напряжений. Применение композиционных материалов позволяет значительно (до 30—40%) снизить массу конструкций.

При проектировании клееной конструкции из композиционных материалов следует учитывать, что напряжения сдвига между слоями материала могут оказаться не менее опасными, чем аналогичные напряжения в клеевом соединении. Наиболее эффективно соединение на ус, преимуществом которого является отсутствие утолщения и изгибающих напряжений [46].

При выборе формы клеевых соединений композиционных материалов необходимо иметь в виду, что прочность материала при сдвиге, растяжении и сжатии зависит от ориентации волокна. Соединения на ус обладают более высокой прочностью при сжатии, чем при растяжении.

Исследование боропластиков с различной ориентацией волокон показало, что конструктивные возможности клеевого соединения сильно ограничиваются недостаточно высокой прочностью материала при межслойном сдвиге.

При проектировании клеевых соединений композиционных материалов с целью снижения концентрации напряжений в нахлесточных соединениях могут быть использованы комбинации клеев: по краям нахлестки следует применять эластичный клей, а в середине — жесткий [46, 47, 73]. Для снижения концентрации напряжений в нахлесточном соединении иногда срезают некоторую часть склеиваемого материала: применение проточки на более жесткой трубе (например, металлической) в соединении на ус с трубой из композиционного материала позволяет существенно повысить прочность клеевого соединения при растяжении. Скашивание кромок более эластичного элемента (композиционного материала) менее эффективно [47].

При изготовлении конструкций с участием композиционных материалов необходимо учитывать также способ подготовки поверхности соединяемых материалов, зависящий как от типа выбранного клея, так и от числа клеевых слоев, значения модуля упругости и ударной вязкости склеиваемых материалов [59, 60].

Для соединения композиционных материалов между собой и с металлами (сталь, титановые сплавы) могут быть использованы клеевые композиции, а также заклепочные и клеезаклепочные соединения. Выбор клея зависит от природы связующего в композиционном материале. Чаще всего рекомендуется использовать модифицированные эпоксидные и фенольные композиции, отверждаемые при нагревании.

При склеивании композиционных материалов (например, угле- и боропластов), обладающих невысокой чувствительностью к усталостным нагрузкам, необходимо учитывать усталостную прочность клеев, так как низкая усталостная прочность существенно снижает прочность конструкций в целом. Усталостная прочность клеевых соединений композиционных материалов составляет обычно менее 20% исходной статической прочности соединения. Для повышения усталостной прочности клеевых соединений используются углеродные волокна, выполняющие роль армирующего наполнителя клея и являющиеся носителем клея.

К числу отечественных эпоксидных клеев, рекомендуемых для соединения композиционных материалов, могут быть отнесены клеи ВК-31 и ВК-41. Модифицированные фенолоформальдегидные клеи также могут быть применены для соединения композиционных материалов, в частности клей ВК-25 (жидкий и пленочный) с рабочей температурой 150°C. Прочность клеевых соединений при сдвиге на этом клее составляет при 20°C 21—23 МПа, при 150°C — 8,5 МПа; прочность при неравномерном отрыве при 20°C — 5, при 150°C — 3 МПа. Теплостойкость клеевых соединений композиционных материалов в ряде случаев ниже теплостойкости клеевых соединений металлов на тех же клеях, что объясняется недостаточной теплостойкостью склеиваемого композиционного материала. За рубежом для склеивания композиционных материалов применяют преимущественно модифицированные эпоксидные композиции, например клей FM-137 (фирма «Bloomington») с эпоксидным грунтом BR-127 или без него.

Сообщается о применении эпоксисилоклатных клеев при изготовлении деталей хвостового оперения горизонтального стабилизатора истребителя F-14 с использованием композиционного материала (соединение обшивки с обшивкой и обшивки с сотовым наполнителем). Изготовление силовой обшивки стабилизатора производилось в автоклаве путем прессования бороэпоксидного пластика с одновременным отверждением клея при 176°C и давлении 0,33 МПа, что позволило исключить операцию подготовки склеиваемых деталей. Прочность клеевого соединения при сдвиге эпоксидного боропластика (обшивка) составляла при 20°C 7,3 МПа и при 190°C — 4,2 МПа. Разрушающее напряжение при равномерном отрыве обшивок от сотового наполнителя находилось в пределах 10,5—4,5 МПа при 20 и 190°C.

В США (фирма «McDonnell Douglas Aircraft») для склеивания углепластов использовали два эпоксидных клея — Эпон 951

и Метлбонд 329. Лучшим способом подготовки поверхности является опескоструивание; в этом случае разрушение происходит не по клею, а по композиционному материалу.

Для предохранения склеиваемой поверхности композиционных материалов от загрязнений находят применение защитные слои, удаляемые непосредственно перед нанесением клея. Представляет интерес применение защитных слоев из нейлоновой ткани [11].

Для усиления клеевого соединения в ряде случаев устанавливают болты, что приводит к повышению несущей способности соединения по сравнению с чисто клеевым или болтовым. Если отверстия под болты не занимают более 50% всей площади склеивания, то композиционный материал не подвергается разрушению [11].

Склеивание пластмасс и других неметаллических материалов с металлами

Для склеивания пластических масс с металлами наиболее широко используются клеи на основе полиуретанов, эпоксидов и модифицированных фенолоформальдегидных олигомеров. Технологические приемы и применяемое оборудование при склеивании пластмасс и металлов в большинстве случаев аналогичны описанным выше. Обработка поверхности перед склеиванием производится обычно способами, принятыми для пластиков и металлов.

Практическое значение имеет способ склеивания металлов с пластмассами и древесными материалами, отверждающимися при комнатной температуре клеями типа ВИАМ Б-3 с применением подслоя на клее БФ-2, который предварительно наносят на металлы или неметаллические материалы типа стеклотекстолита и высушивают при нагревании. Выдержка собранного пакета под давлением 0,05—0,5 МПа составляет при температуре 16—30 °С при склеивании стеклотекстолита с металлом 30—10 мин. Процесс может быть ускорен путем нагревания при 45—60 °С в течение 10—30 мин.

Склеивание силикатного стекла, керамики, фарфора, асбеста, стекловолоконистых, теплоизоляционных и других неметаллических материалов

Склеивание различных неорганических материалов производится обычно с применением клеев и цементов на основе силикатного стекла с минеральными наполнителями, смесей хлорида магния с оксидом магния, глицериновых составов, железных и серных цементов и т. п. [61]. Эпоксидными, полиуретановыми, фенолокаучуковыми, фенолополивинилацетальными и некоторыми другими клеями можно склеивать стекло, керамические материалы, фарфор, асбест, асбестоцемент и т. д.

Для приклеивания теплоизоляционных материалов из стекляного волокна применяются фенолокаучуковые клеи и композиции, содержащие кремнийорганические соединения.

Прозрачность клеевых швов достигается при применении поливинилбутиральных пленок, пленок из полимеров эфиров метакриловой и акриловой кислот и др. Некоторые из перечисленных полимеров предложено применять в виде растворов. В большинстве случаев в состав клеев и клеевых пленок вводят пластификаторы (фталаты, себацинаты и т. п.). Если клеевое соединение может быть непрозрачным, то склеивание силикатного стекла и приклеивание его к другим неметаллическим материалам и металлам может быть выполнено с применением эпоксидных, фенолокаучужовых и полиуретановых клеев.

Для склеивания оптических деталей из силикатного стекла могут быть успешно использованы клеи на основе эпоксидов, акрилатов, а также поливинилацетатный клей УФ-235 [62].

Для склеивания силикатных стекол, имеющих различные коэффициенты линейного расширения, между собой или с металлами рекомендуется герметик У-2-28, обеспечивающий длительную стойкость клеевых соединений при 300°C и выше при одновременном воздействии вакуума около 10^{-6} мм рт. ст. Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге составляет 0,1—1,5 МПа. Для склеивания неорганического стекла с металлом при незначительной разнице их коэффициентов линейного расширения рекомендуются фенолокаучуковые клеи ВК-13, ВК-3, а также клей К-400 [43, 45].

Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений силикатного стекла со сталью составляет на клее ВК-13 22,6 МПа при 20°C и 5,2 МПа при 250°C; разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений равно соответственно 5,5 и 2,2 МПа.

Наряду с клеями 88НП и 88Н для приклеивания теплоизоляционных материалов из стекловолокна к металлам рекомендованы фенолокаучуковый клей ВК-32-2 и клеевые композиции ВКТ-2 и ВКТ-3. Склеивание производится при 20—25°C. Клеи ВКТ-2 и ВКТ-3 можно применять при температурах до 400°C. Склеивание клеем ВК-32-2 производится без давления при 20—30°C; рекомендуется выдержка при этой температуре в течение 3 сут. Монтажные работы можно вести уже через 5—10 ч после начала склеивания. При склеивании композициями ВКТ-2 и ВКТ-3 производится открытая выдержка до отлипа в течение 5—10 мин, склеивание с прижимом теплоизоляции при комнатной температуре и выдержка склеенных поверхностей на воздухе в течение 3 сут. Быстрая «схватываемость» композиции ВКТ-3 позволяет использовать ее для ремонтных целей.

Для приклеивания теплостойкой теплоизоляции рекомендуется клей ВК-15М. Для склеивания графита может быть использована композиция, представляющая собой смесь фенолоформальдегидно-

го олигомера (95—97 масс. ч.) и 18%-ной соляной кислоты (3—5 масс. ч.) [63].

Склеивание кожи и ее заменителей производят с помощью каучуковых, перхлорвиниловых и полиуретановых клеев. Находят применение также поливинилацетальные композиции и некоторые полиамиды [2]. Для склеивания тканей и других текстильных материалов применяется фенолополивинилбутиральный клей БФ-6 [2].

Склеивание резин

Крепление невулканизованных резин и прорезиненных тканей с последующей вулканизацией производится с помощью клеев ВК-4-18Б, КР-6-18, 4НБУв и смеси клеев КР-6-18 с 4НБУв. Для склеивания резин клеем 4НБУв поверхность склеиваемых материалов протирают тканью, смоченной бензином, и покрывают двумя слоями клея. Каждый из нанесенных слоев высушивают в течение 25 мин, после чего изделия соединяют и подвергают горячей вулканизации при 143 °С. Клеевые соединения работают в интервале температур от —50 до 120 °С.

Для склеивания без нагревания вулканизованных нитрильных резин применяются клеи КР-5-18р, 4НБУв и ВКР-7. Перед склеиванием клеем КР-5-18р резины обрабатывают наждачной бумагой, промывают бензином и покрывают двумя слоями клея. После нанесения каждого слоя резину высушивают в течение 3—7 мин при 45—15 °С. Склеивание производят при температуре не ниже 15 °С в течение 48 ч под давлением около 1,5 МПа.

Склеивание кремнийорганических резин, предназначенных для работы при 250 °С, производится с помощью клеев МАС-1, КТ-15 и КТ-22, температура отверждения которых составляет 150—200 °С. Разработан способ склеивания этих материалов при комнатной температуре без применения давления или при небольшом контактном давлении с помощью герметика Висксинт У-2-23. Клеевые соединения на этих композициях длительно работают при 200—250 °С. Как правило, прочность клеевых соединений выше прочности склеиваемых материалов.

Для повышения прочности соединения кремнийорганических резин с металлами поверхность металла рекомендуется предварительно обрабатывать составом, содержащим мелкодисперсный металлический цинк, продукт конденсации тетраалкоксисилана и органический растворитель [64].

Склеивание резин с металлами нашло широкое применение при изготовлении резинометаллических конструкций различного назначения. Склеивание резины с металлами с помощью различных клеев является более эффективным, чем крепление с применением прослойки эбонита или промежуточного слоя латуни [65, 66]. К числу клеев для склеивания резин с металлами относятся термопрен, клеи на основе хлорированного и гидрохлорированного каучуков или их смесей, полиизоцианаты и латексно-альбуминовые дисперсии [66].

Для склеивания невулканизованных резин с металлами с последующей вулканизацией рекомендуются клеи ВКР-15, КР-5-18, МАС-1В, 9м-36ф и др. Крепление вулканизованных резин и резиноканевых материалов к металлам без последующей вулканизации рекомендуется выполнять клеями 88Н и 88НП.

Высокие показатели прочности соединения резины с металлом достигаются при использовании триизоцианатов. Так, клей лейконат пригоден для приклеивания резин к стали, чугуну, алюминиевым и медным сплавам; прочность склеивания с медью и магниевыми сплавами невысока. Склеивание требует специальной подготовки поверхности металла: обезжиривание с помощью растворителя, пара или горячей воды; обработка пескоструйным аппаратом; промывка бензином (или бензолом) и сушка. Клей наносят в один слой кистью, напылением или маканием. Открытая выдержка составляет 30—40 при комнатной температуре. Вулканизация проводится через 6—8 ч после нанесения клея на поверхность металла в формах под давлением или в котлах с помощью горячего воздуха. Нижний предел давления 0,7—1,0 МПа. Клеевые соединения обладают стойкостью к действию холодной и горячей воды, масел, топлив, растворителей и растворов кислот и щелочей.

Для повышения стабильности изоцианатов предложены клеи смешанного состава, в частности смеси изоцианатов с различными хлорированными и хлоропрековыми каучуками. В отечественной практике известно применение композиции ЛН, представляющей собой смесь наирита (20%-ный раствор в дихлорэтано) с клеем лейконат.

Для соединения резин с металлами, главным образом при склеивании больших поверхностей, используют водные дисперсии, состоящие из каучука и альбумина. В состав дисперсий входят сера, оксид цинка, водный раствор извести, каптакс, а также формалин, добавляемый для улучшения водостойкости клеевых пленок. Технология склеивания этими дисперсиями сводится к следующему. На предварительно очищенную поверхность металла наносят 1—2 и более слоев клея общей толщиной 2—3 мм. Каждый слой просушивают при 65—70 °С в течение 0,5—1 ч, после чего склеиваемую металлическую деталь нагревают в течение 30—60 мин при 100—120 °С. После охлаждения накладывают резиновую смесь, и деталь вулканируют под давлением 3,5 МПа.

Крепление к металлам невулканизованных резин на основе полисилоксановых каучуков может быть осуществлено с применением клея МАС-1В. Клеевые соединения влагостойки и работоспособны при температуре от —60 до 300—350 °С. Прочность соединений при отрыве при 20 °С составляет 1,2 МПа, при 250 °С — 0,4 МПа.

Для крепления невулканизованных резин на основе фторсилоксановых каучуков к металлам предложены клеи 9м-35ф, 51-К-15, а также фторорганические композиции [66, 67].

Для соединения различных резиновых материалов между собой и с металлами известны многочисленные отечественные и зарубежные клеевые композиции на основе эпоксидов, полиакрилатов, изоцианатов и др. [2].

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С КЛЕЯМИ

Работа с клеями требует соблюдения мероприятий по технике безопасности и охране труда, так как многие клеи в большей или меньшей степени токсичны и огнеопасны.

Токсичность эпоксидных композиций обусловлена не только токсичностью самих эпоксидных олигомеров, но и токсичностью некоторых отвердителей. Эпоксидные олигомеры могут вызывать заболевания кожи (дерматит, экзема). При нагревании олигомеры выделяют летучие вещества, содержащие эпихлоргидрин, толуол и другие соединения, действующие на нервную систему и печень. Гексаметилендиамин представляет собой высокотоксичное вещество; он вызывает изменения в составе крови и снижает кровяное давление. Большие дозы полиэтиленполиамина при попадании в организм приводят к нарушению дыхания и угнетению центральной нервной системы.

Пары фталевого и в особенности малеинового ангидрида вызывают раздражение слизистой оболочки дыхательных путей и глаз и удушье. Более подробные сведения о токсичности эпоксидных клеевых композиций изложены в [68].

Фенолоформальдегидные клеи токсичны главным образом из-за содержания в них свободного фенола и формальдегида. Фенолокаучуковые, фенолополивинилацетальные и другие модифицированные фенолоальдегидные клеи значительно менее токсичны.

Токсичность полиуретановых клеев обусловлена наличием в их составе изоцианатов; при использовании этих клеев требуются особые меры по технике безопасности.

Клеи на основе различных производных акриловой кислоты относятся к слаботоксичным. Однако присутствие мономеров в составе композиций значительно повышает степень их вредности.

Токсичны клеи, представляющие собой растворы полимеров в органических растворителях (полиимидные, полибензимидазольные и др.).

Токсические свойства резиновых клеев определяются главным образом токсичностью содержащихся в них растворителей, таких, как дихлорэтан, ароматические углеводороды и др.

Обеспечение безопасных условий работы с клеями требует выполнения всех операций по приготовлению и применению клеев в специальных помещениях, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией, гарантирующей безопасную концентрацию токсичных веществ в воздухе [69].

При работе с клеями повышенной токсичности на рабочих местах должны быть установлены дополнительные вытяжные устрой-

ства — вытяжные шкафы, зонты, бортовые или низовые отсасывающие приспособления. Работа с высокотоксичными веществами, в частности с клеями, содержащими изоцианаты, требует применения специальных респираторов, обеспечивающих непрерывную подачу свежего воздуха в зону дыхания работающих.

В случае попадания токсичных клеев или их компонентов на кожу необходимо немедленно удалить загрязнение. Изоцианаты удаляют с кожи тампоном из ваты, смоченным ацетоном или этилацетатом. Фенол смывается спиртом, мыльной водой или слабым раствором питьевой соды, после чего кожу тщательно промывают водой. Формалин смывается водой.

При работе с клеями, содержащими растворители и другие легковоспламеняющиеся вещества, необходимо строгое соблюдение специальных мер противопожарной безопасности [70].

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КЛЕЕВ И КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные методы определения физических и физико-химических свойств клеев [2]

Внешний вид. Стекланную палочку погружают в пробу клея (25—50 г) и поднимают над емкостью с пробой. Стекающая струя клея должна быть однородной, без сгустков и посторонних включений.

Относительная плотность. Для жидких клеев достаточно точным является определение относительной плотности с помощью пикнометра. Для этой цели можно использовать также ареометр.

Относительная плотность пастообразных и жидких клеев определяется также с помощью шприца. Для пастообразных клеев применяют медицинский шприц емкостью 15—30 см³ без иглы, для жидких композиций — с толстой иглой. Клей набирают в шприц, удаляют пузырьки воздуха, выдавливают во взвешенную колбочку с притертой пробкой и определяют массу клея. Аналогичным образом устанавливают массу дистиллированной воды в том же объеме и вычисляют относительную плотность делением массы клея на массу воды.

Вязкость. Вязкость является важным показателем при оценке технологических свойств клеевых композиций. Вязкость характеризует также стабильность клеев в процессе хранения.

Для определения вязкости клеевых композиций наиболее широко применяют вискозиметры ВЗ-1, ВЗ-4, воронка НИИЛК, значительно реже — прибор Оствальда—Пинкевича, ротационные и электрические вискозиметры.

Вискозиметр ВЗ-1 для определения условной вязкости в пределах 10—150 с представляет собой металлический резервуар, переходящий вниз в полый конус со съемным соплом диаметром $2,5 \pm 0,025$ или $5,4 \pm 0,025$ мм. Резервуар устанавливают в ванну с водой, доводя ее температуру до 20 °С. Затем в вискозиметр наливают клей, доводят его температуру до $20 \pm 0,2$ °С, вынимают стержень, закрывающий сопло, и определяют время истечения 50 мл клея, характеризующее условную вязкость клея. Вискозиметр ВЗ-4 имеет сопло диаметром $4 \pm 0,2$ мм. Перед заливкой клея сопло закрывают пальцем или шариковым клапаном и определяют условную вязкость по времени истечения 50 мл клея. Прибор ВЗ-4 предназначен для измерений вязкости в пределах 20—150 с.

Воронка НИИЛК предназначена главным образом для материалов, имеющих вязкость не менее 0,1 Па·с. Вязкость в этом случае характеризуется временем, в течение которого из воронки вытекает 100 см³ жидкости.

Ротационные вискозиметры (вискозиметр РВ-7 или производящиеся в ГДР вискозиметры Реотест) пригодны для определения вязкости высоковязких си-

стем — расплавов, суспензий и эмульсий. Прибор РВ-7, в частности, позволяет определять абсолютную вязкость в пределах 0,5—1,0 Па·с в интервале температур от —70 до 180 °С.

Жизнеспособность. Жизнеспособность определяют главным образом для композиций, приготавливаемых путем смешения компонентов на месте применения. Под жизнеспособностью клея понимается промежуток времени от момента приготовления клея до момента, когда клей становится непригодным к употреблению.

Как правило, о жизнеспособности клея судят по изменению его вязкости во времени. Жизнеспособность клеев регламентируется технической документацией на приготовление композиций; для многокомпонентных систем жизнеспособность не должна быть меньше 1—2 ч. Для фенолоформальдегидных клеев с кислым отвердителем для определения жизнеспособности 200 г свежеприготовленного клея помещают в стакан емкостью 200—300 см³ и выдерживают в термостате до достижения клеем температуры 20 °С, после чего определяют исходную вязкость и повторяют ее определение через каждые 30 мин, до тех пор пока клеевая масса не достигнет максимально допустимой вязкости.

В тех случаях, когда невозможно определить вязкость, в частности для пастообразных полиуретановых композиций, жизнеспособность определяют, нанося клей кистью или шпателем на металлические пластины размером 20×60 мм через каждые 30 мин и отмечая время, в течение которого клей пригоден для нанесения.

Можно характеризовать жизнеспособность временем, в течение которого приготовленный клей обеспечивает регламентируемую прочность клеевых соединений.

Концентрация клея. Чаще всего концентрацию клея определяют путем нагревания навески клея (1—2 ч) до постоянной массы. Концентрацию (в %) находят по формуле:

$$A = \frac{B \cdot 100}{C}$$

где B — масса высушенной смолы; C — навеска смолы.

Содержание летучих в пленочных клеях. Эту характеристику в большинстве случаев используют для установления максимально допустимого содержания летучих, выделяющихся в процессе склеивания пленочными, главным образом эпоксидными и фенолокаучуковыми, клеями. Пленку клея при испытании прогревают по режиму склеивания. Например, для определения содержания летучих в пленочных эпоксидных клеях два кусочка пленки размером 50×50 мм взвешивают с точностью до 0,0002 г, надевают на тонкую медную проволоку и выдерживают в сушильном шкафу при 175 ± 5 °С в течение времени, которое необходимо для склеивания соответствующих конструкций, затем охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и снова взвешивают. Содержание летучих веществ (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a - b}{b} \cdot 100$$

где a — масса пленки до сушки; b — масса пленки после сушки.

Усадку клеев, не содержащих растворителей, можно определить по разности плотностей исходного клея и клея в отвержденном состоянии. Относительную плотность исходного и отвержденного клея при этом определяют одним из описанных выше методов.

Внутренние напряжения. Для определения внутренних напряжений можно применить консольный метод. На пластинку из металла или другого материала, консольно закрепленную в соответствующем приспособлении, наносят слой жидкого клея. По мере отверждения клеевой пленки в ней возникает упругая сила $P = \sigma_v b a$ (где σ_v — внутренние напряжения, b — ширина и a — толщина пленки).

Под действием силы P на конце закрепленной пластины возникает изгибающий момент, рассчитываемый по формуле:

$$M = \sigma_b \frac{d + a}{2} ba$$

где d — толщина пластины.

Угол отклонения пластины характеризует внутренние напряжения, вызывающие деформацию пластины за счет изгибающего момента M .

Методы испытания механической прочности клеевых соединений [71, 72]

Ниже описаны только некоторые из существующих многочисленных методов определения прочности клеевых соединений, наиболее распространенные в отечественной промышленности. При испытании прочности клеевых соединений необходимо фиксировать также характер разрушения образца. Различают следующие виды разрушения:

- по склеиваемому материалу;
- по клею (когезионное разрушение);
- по границе раздела клей — склеиваемый материал;
- по защитному покрытию или адгезионному грунту;
- по границе раздела склеиваемый материал — грунт (покрытие).

Оценка доли каждого вида разрушения производится визуально с точностью 5—10% от номинальной площади склеивания.

При проведении испытаний рекомендуется клеевые потеки на испытуемых образцах после снятия давления осторожно зачистить, склеенные образцы до испытаний выдерживать в комнатных условиях не менее, чем в течение 24 ч, причем образцы, склеенные термoplastичными или гигроскопичными клеями, следует хранить при $20 \pm 5^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $55 \pm 5\%$. Испытания при повышенных или пониженных температурах проводят, помещая образцы в нагревательную или холодильную камеру. Нагревать образец надо равномерно, заданную температуру нужно поддерживать с точностью до 1°C и контролировать термopарой, помещенной в непосредственной близости от центра образца.

По характеру нагружения различают три основных вида испытаний:

- при сдвиге (напряжения в клеевом соединении главным образом касательные к поверхности склеивания);
- при отрыве (преимущественно нормальные напряжения);
- при отдире (отслаивании, расслаивании, неравномерном отрыве) — напряжения распределяются в каждый момент по линии, перпендикулярной направлению нагружения и находящейся вблизи кромки клеевого соединения.

Прочность при сдвиге. Для испытаний клеевых соединений при сдвиге можно использовать следующие схемы нагружения: растяжение, сжатие, кручение, изгиб. Наиболее распространены стандартные методы испытаний прочности при растяжении.

В отечественной практике для клеевых соединений металлов предусматривается (ГОСТ 14759—69) растяжение образцов в виде двух пластин размером $2 \times 20 \times 60$ мм с одинарной нахлесткой длиной 15 мм (рис. 3.21). Длина каждой склеиваемой пластины выдерживается с точностью $\pm 0,15$ мм, ширина — с точностью 0,2 мм. Испытания проводят при скорости движения нагружающего зажима 10 мм/мин до разрушения образца. Разрушающее напряжение при сдвиге определяют по формуле:

$$\tau = P/F$$

где P — разрушающая нагрузка; F — площадь склеивания.

Аналогичные зарубежные методы (США) предусматривают испытание образцов с меньшей длиной нахлестки (12,7 мм) при толщине пластин 1,63 мм. Кроме того, требуется изготовление клеевых панелей, которые затем разрезают

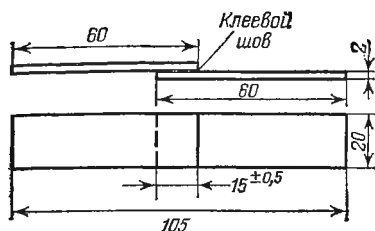


Рис. 3.21. Образец для определения разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений металлов ($15 \pm 0,5$ мм — зона склеивания).

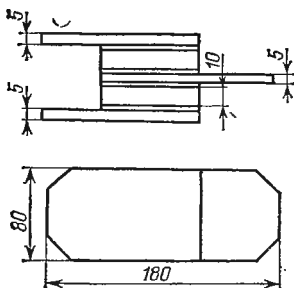


Рис. 3.22. Образец для определения прочности на сдвиг при растяжении соединений сотовой конструкции.

на отдельные образцы шириной 20 мм, имеющие по концам нахлестки незащищенные клеевые потеки. В связи с этим при испытании зарубежных клеев по отечественному стандартному методу в большинстве случаев показатели прочности при сдвиге соединений металлов получаются более низкими, чем это указывается фирмами-изготовителями.

Аналогичные методы могут быть применены также для испытания соединений и других листовых конструкционных материалов. Для испытания прочности при сдвиге растяжением клеевых соединений резины с металлом (при горячей вулканизации) образцы в виде металлических грибков размером $22,2 \times 22,4$ мм с прослойкой резины толщиной 4 мм склеивают попарно встык, а затем испытываются на разрывной машине. Скорость движения нагружающего зажима машины — 50 мм/мин.

Прочность на сдвиг растяжением соединений сотовых заполнителей с обшивками определяют на образцах, показанных на рис. 3.22. Две панели из сотового заполнителя, склеенные с тремя металлическими пластинами из стали или дюралюмина толщиной не менее 5 мм, нагружают до разрушения при постоянной скорости движения нагружающего зажима около 1 мм/мин. Разрушающее напряжение вычисляют по формуле

$$\tau = P/2F$$

где P — разрушающая нагрузка; F — площадь сдвига.

В случае разрушения по заполнителю метод позволяет рассчитывать модуль упругости заполнителя [2].

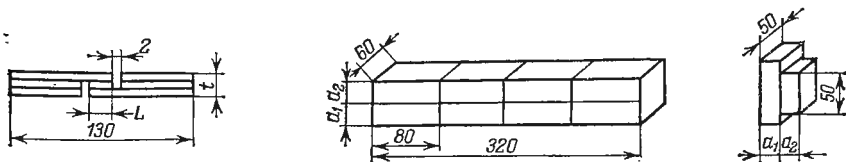


Рис. 3.23. Образец для определения прочности на сдвиг при растяжении клеевых соединений шпона в трехслойной фанере (при $t=1,5-2,5$ мм $L=15$ мм; при $t=3$ мм и более $L=20$ мм).

Рис. 3.24. Склеенные заготовки и готовый образец для определения прочности клеевых соединений древесины при скалывании ($a_1=a_2=25$ мм для соединения дуба, граба или ясеня, $a_1=a_2=15$ мм для образцов из дельта-древесины).

Для определения прочности при сдвиге многослойных материалов (фанера, слоистые древесные пластики и т. д.) на образцах (рис. 3.23) делают пропилы (надрезы), в результате чего образуются участки склеивания с одинарной нахлесткой. Расстояния между пропилами регламентируются стандартами на фанеру и зависят от числа слоев шпона и толщины фанеры. Скорость нагружения должна составлять 1000 Н/мин.

Прочность на сдвиг при сжатии (скалывание) определяют главным образом для клеевых соединений древесины и древесных пластиков. Древесину склеивают из брусков, заготовки разрезают на образцы (рис. 3.24) и испытывают в специальном приспособлении, передающем скалывающую нагрузку параллельно плоскости склеивания. Скорость нагружения 10—20 МПа в минуту.

Прочность при равномерном отрыве определяют главным образом на образцах стыковых соединений, имеющих цилиндрические склеиваемые части, так как в этом случае обеспечивается наиболее равномерное распределение напряжений по площади склеивания.

Для клеевых соединений металлов (ГОСТ 14760—69) предусматривается склеивание цилиндрических образцов-грибков диаметром 25 мм (рис. 3.25).

Постоянная скорость движения нагружающего зажима 10 мм/мин.

Аналогичным методом определяется прочность при отрыве соединений резины с металлом при вулканизации. Толщина слоя резины между металлическими грибами составляет 10 мм, скорость движения нагружающего зажима — 50 мм/мин. Для соединений резины с металлом без вулканизации толщина слоя резины между грибами должна составлять 3—4 мм.

Трехслойные панели сотовой конструкции испытывают на образцах-грибках цилиндрической формы со склеиваемой частью диаметром 60 мм. Между двумя грибами вклеивают сотовый наполнитель или цилиндрические образцы трехслойных панелей с обшивками. Образцы испытывают при скорости движения нагружающего зажима 100—200 мм/мин.

Аналогично определяют прочность при отрыве соединений металла с твердыми теплоизоляционными и другими материалами невысокой прочности. В этом случае между двумя металлическими грибами вклеивают кружки приклеиваемого неметаллического материала диаметром 60 мм и высотой около 10 мм.

Прочность при неравномерном отрыве определяют только для клеевых соединений металлов и высокопрочных композиционных материалов. Метод заключается в растяжении образца, состоящего из толстой пластины, склеенной с серединой тонкой металлической полосы, жестко закрепленной на двух опорах

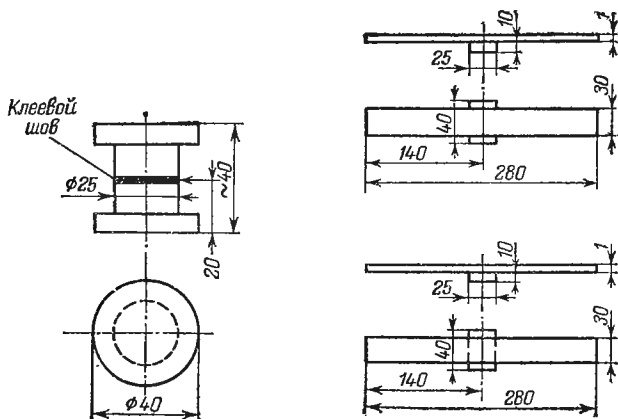
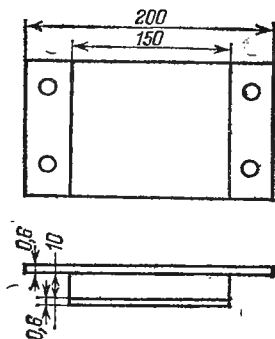


Рис. 3.25. Образец для определения прочности при равномерном отрыве клеевых соединений металлов.

Рис. 3.26. Образец для определения прочности при неравномерном отрыве клеевых соединений металлов.

Рис. 3.27. Образец для испытаний на отдир с помощью барабана соединений обшивок с сотовым наполнителем.



(рис. 3.26). Образец испытывают в специальном приспособлении, передвижные опоры которого сдвигают симметрично на расстоянии 200 мм; концы полосы жестко закрепляют с помощью винтов. Испытание проводят при скорости движения нагружающего зажима 10 мм/мин. Результат испытаний характеризуют погонным отрывающим усилием $P_{\text{ог}} = P/b$ (где P — наибольшая нагрузка, b — ширина образца).

Прочность при отдире (отслаивании). Испытания на отдир (отслаивание) состоят в отделении гибкого элемента соединения, прикрепленного к другому гибкому или более жесткому элементу. Образец нагружают под углом 90 или 180°.

Прочность на уголкового отдира (отслаивание под углом 90°С) для соединений металлов определяют на образцах, склеенных из двух полос толщиной 0,5 мм, размером 30×130 мм и длиной участка склеивания 100 мм. Несклеенные концы полос (30 мм) отгибают вручную под углом 90°, закрепляют в зажимы испытательной машины и подвергают растяжению со скоростью 20—25 мм/мин, определяя таким образом среднее погонное отдирающее усилие в Н на 1 мм ширины образца.

Испытания на отдир с помощью барабана (рис. 3.27) применяют для определения прочности склеивания обшивок с сотовыми наполнителями. Толщина металлических обшивок — 0,6 мм, ширина — 76 мм. Скорость нагружения 25—50 мм/мин. При испытании определяют средний крутящий момент отдира.

Для клеевых соединений многих неметаллических материалов (ткани, пленки, теплоизоляционные материалы и т. д.) испытание на отслаивание является основным, а в ряде случаев и единственным возможным. Отечественными методами предусматривается отслаивание только под углом 180°.

Аналогичное испытание регламентировано и для клеевых соединений резины с металлом, резины с резиной, тканей с фанерой, рыхловолокнистой теплоизоляции с металлом и др. [2]. Ширина образцов составляет 25 мм для резин и тканей, 50 мм для приклеивания ткани к фанере и теплоизоляции к металлу. Скорость отслаивания (расслаивания) 100—110 мм/мин, для соединений резины с резиной — 200 мм/мин. Среднее усилие отслаивания определяется по диаграмме, вычерчиваемой установленным на испытательной машине прибором-самписцем.

Длительная прочность определяется только для клеевых соединений металлов и проводится при длительном статическом нагружении растягивающей нагрузкой образцов с односторонней нахлесткой по ГОСТ 14759—69. Предел длительной прочности определяют, проводя последовательные испытания при различных постоянных нагрузках вплоть до разрушения образца и вычисляя среднее по площади склеивания напряжение сдвига, вызывающее разрушение за определенное время (обычно 500 ч).

Усталостная прочность испытывается для клеевых соединений металлов при сдвиге или отрыве, используя образцы, соответствующие ГОСТ 14759—69 или ГОСТ 14760—69, при несимметричных знакопостоянным циклах нагружения растягивающими нагрузками. Испытательная машина должна производить нагружение с частотой 1000—3000 циклов/мин и коэффициентом асимметрии цикла $r \geq 0,1$. Испытания проводят при заданном напряжении до достижения определенного числа циклов нагружения (обычно 10×10^6). Для определения предела усталости испытания проводят при различном числе циклов нагружения до разрушения образцов.

Методы определения модуля сдвига и модуля нормальной упругости клея в клеевом соединении металлов при комнатной, пониженной (до —150°С) и по-

вышенной (до $+400^{\circ}\text{C}$) температурах в зависимости от природы клея и его назначения регламентированы соответственно ОСТ1—90245 и 246—76.

При проведении испытаний необходимо принимать меры предосторожности против ожогов от горячих образцов или приспособлений (работать в рукавицах, использовать специальные захваты и т. д.) и поражения электротоком. При работе с жидким азотом и другими хладагентами необходимо соблюдать правила безопасной работы с жидкими газами и охлаждающими смесями.

Методы неразрушающего контроля качества клеевых соединений

В процессе склеивания из-за несовершенства технологии и по ряду других причин в клеевых соединениях возникают дефекты, влияющие на прочность и надежность клеевых конструкций. Для их выявления используются методы неразрушающего контроля (НРК). Принятым в СССР методом выявления дефектов (непроекти, отсутствие адгезии) склеивания элементов многослойных конструкций является акустический импедансный метод с помощью дефектоскопа ИАД-3. Метод можно использовать в тех случаях, когда модуль упругости материала обшивки изделия достаточно велик (металлы, стеклопластики и т. д.). Контроль со стороны, где находятся низкомодульные материалы (резины, пенопласты и др.), этим методом невозможен. Импедансный метод с успехом применяется и для контроля качества клеевых конструкций с неметаллическими обшивками, в том числе сотовых конструкций. В приборе ИАД-3 результаты контроля записываются на электротермическую бумагу [74].

Эффективным средством НРК является также велосиметрический ультразвуковой метод, осуществляемый с помощью серийного дефектоскопа УВДФ-1 [2].

За рубежом известны приборы (например, Бондтестер), позволяющие без разрушения изделий определять не только непроекти, но также и прочность клеевого шва [2]. Описаны также методы НРК с помощью термограмм, полученных в инфракрасных лучах, ультразвуковой голографии и с использованием жидких кристаллов на основе эфиров холестерина, но эти методы пока не получили достаточно широкого распространения [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Конструкционные материалы. М., Советская энциклопедия. 1965. Т. 3, с. 171—174.
2. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. 3-е изд. М., Химия, 1976. 503 с.
3. Кардашов Д. А. — В кн.: Применение алюминиевых сплавов. М., Металлургия, 1973, с. 338; в кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП, 1970. Ч. I, с. 3; в кн.: Новые полимерные материалы, их переработка и применение в машиностроении. М., НТО «Машпром», 1972, с. 183—185.
4. Patrick R. L. Structural Adhesives. New York, M. Dekker Inc., 1976. 256 p.
5. Кейгл Ч. Клеевые соединения. Пер. с англ./Под ред. Д. А. Кардашова. М., Мир, 1971. 295 с.
6. Шнуров З. Е. — В кн.: Клеи и технология склеивания/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 56.
7. Батизат В. П. — В кн.: Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978, с. 56—71.
8. Туманов А. Т. Конструкционные материалы. М., Советская энциклопедия, 1963. Т. 1. 384 с.
9. Hahn O. Festigkeitsverhalten und Berechnung von Metallklebeverbindungen, Aachen, Aut. Verl., 1976. 256 S.
10. Shlikelman J. R. Metallkleben-Konstruktion und Fertigung in der Praxis, Dusseldorf, Deutsch. Verl. für Schweisstechnik. 1972. 237 S.; Kirst Th. Metallkleben. Würzburg, Vogel Verl., 1970. 176 S.
11. Технология изготовления клеевых конструкций. Пер. с англ./Под ред. Д. А. Кардашова. М., Мир, 1975. 445 с.

12. *Cagle C.* Handbook of Adhesives Bonding. New York, McGraw-Hill Book Co., 1973. 754 p.
13. *Semerdjiev S.* Metal to Metal Adhesive Bonding. London, Business Book, 1970. 195 p.
14. *Engineers Handbook of Adhesives.* Brighton, Machinery Publ. Co. Ltd., 1972. 176 p.
15. *Капелюшник И. П., Михалев И. И., Эйдельман Ю. Д.* Технология склеивания деталей в самолетостроении. М., Машиностроение, 1972. 224 с.
16. *Кардашов Д. А.* Эпоксидные клеи. М., Химия, 1973. 191 с.
17. *Aircraft Eng.*, 1970, v. 42, № 6, p. 6—9.
18. *Assemblage Adhes.*, 1970, № 2, p. 97—98.
19. *Батисат В. П. и др.* — Вестн. машиностр., 1978, № 6, с. 76—78.
20. *Гуляева В. В. и др.* — Вестн. машиностр., 1978, № 5, с. 74—76.
21. Пат. 3630442 (США).
22. *Madnikarova S., Novitzky V., Gorjunov J.* — Schweisstechnik, 1976, Bd. 26, № 3, S. 103—104.
23. *Bodnar M.* Processing for Adhesives Bonded Structures. New York, J. Wiley, 1972. 487 p.
24. *Берсудский В. Е., Крысин В. Н., Лесных С. И.* Технология изготовления со-
товых авиационных конструкций. 2-е изд. М., Машиностроение, 1975. 295 с.
25. *Кантер Г. Г. и др.* Клееварные соединения в машиностроении. Киев, 1964. 231 с.; *Туманов А. Т.* Конструкционные материалы. М., Советская энцикло-
педия, 1963. Т. 1, с. 386.
26. *Шавырин В. Н.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 81—83.
27. *Шавырин В. Н. и др.* — Сварочн. произв., 1974, № 6, с. 32—34.
28. *Шавырин В. Н., Рязанцев В. Н.* — Автомат. сварка, 1974, № 7, с. 55—58.
29. *Iron Age Metalwork*, 1970, № 4, p. 9.
30. *Miska K.* — Mater. Eng., 1972, v. 75, № 6, p. 60.
31. *Adhes. Age*, 1971, v. 14, № 9, p. 28—29.
32. *Iron Age*, 1971, v. 208, № 6, p. 24—27.
33. *Haviland G. S.* — Metal. Eng. Quart., 1972, v. 12, № 3, p. 3; Design News, 1972, v. 27, № 6, p. 7—9.
34. *Metal Progr.*, 1974, v. 105, № 1, p. 71—73.
35. *Шавырин В. Н., Андреев Н. Х., Ицкович А. А.* Клеемеханические соединения
в технике. М., Машиностроение, 1968. 231 с.
36. *Туманов А. Т.* Конструкционные материалы. М., Советская энциклопедия,
1963. Т. 1, с. 387.
37. *Горюнов Ю. Б.* — В кн.: Клеи и технология склеивания/Под ред. Д. А. Кар-
дашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 234.
38. *Steinhardt O., Mang F.* — Techn. Mitt., 1972, Bd. 65, № 7, S. 314—316.
39. *Бердинских И. П.* Склеивание древесины. Киев, Госстройиздат УССР, 1975. 388 с.
40. *Хрулев В. М.* Долговечность клеевых соединений древесины. М., Гослегбум-
издат, 1962. 159 с.
41. *Хрулев В. М.* Синтетические клеи и мастики/Под ред. Д. А. Кардашова. М.,
Высшая школа, 1970. 368 с.
42. *Ковальчук Л. М.* Докт. дис. М., ЦНИИСК им. В. А. Кучеренко, 1974.
43. *Артамохин Н. И., Михеева В. В., Шаронова М. С.* — Машиностроитель, 1967,
№ 12, с. 32—34.
44. *Артамохин Н. И.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1,
с. 61—62.
45. *Dimter L.* Klebstoffe für Plaste. Leipzig, VEB, Deutscher Verl. für Grundstof-
findustrie, 1969. 174 S.
46. *Царахов Ю. С., Комаров Г. В.* — Пласт. массы, 1976, № 3, с. 15—18.
47. *Комаров Г. В.* — Вестн. машиностр., 1978, № 6, с. 47—51; *Алексеев Э. К.* —
В кн.: Клеи, склеивание металлов и пластмасс. Л., ЛДНТП, 1979, с. 94—98.
48. *Люкайтис И. И. и др.* — Механ. полимер., 1971, № 2, с. 353—355.
49. *Ковальчук Л. М., Баскакин Е. Н.* — Пласт. массы, 1975, № 3, с. 25—27.
50. *Куликов Н. В.* — Вестн. машиностр., 1967, № 9, с. 51—62.
51. А. с. 293030 (СССР).

52. James D. I., Norman R. H., Stone M. H. — Plast. a. Polymer, 1968, v. 36, № 121, p. 21—22.
53. Андрианова Н. В. и др. — Пласт. массы, 1964, № 1, с. 73; 1965, № 11, с. 61—62.
54. Пат. 16407 (Япония); С. А., 1968, v. 68, № 20, p. 8566.
55. Пат. 3661675 (США).
56. Михеева В. В., Пехтерева З. Н. — В кн.: Новые полимерные материалы, их переработка и применение в промышленности. М., НТО «Машпром», 1972, с. 203.
57. Артамохин Н. И. и др. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП, 1972, с. 98.
58. Композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов. Пер. с англ./Под ред. А. Л. Абибова. М., Машиностроение, 1975. 272 с.
59. Hayakawa Y. J. — J. Soc. Mater. Sci. Japan, 1972, v. 21, № 229, p. 935—939.
60. Dallas R. S. Composites Materials. Phyladelphia ASTM. Spec. Techn. Publ., 1969, p. 381.
61. Сычев Н. И. Неорганические клеи. Л., Химия, 1974. 157 с.
62. Сергеев Л. В. Докт. дис. Л., Гос. опт. ин-т им. С. М. Вавилова, 1975.
63. Смирнов В. К., Вовшина Е. С. Пропитанный графит и его применение в химической промышленности. М., Госхимиздат, 1959. 50 с.
64. Пат. 2686676 (Франция).
65. Жеребков С. К. Крепление резины к металлу. М., Химия, 1961. 347 с.
66. Медведева А. М., Ильина Т. Б., Стальнова М. С. — Каучук и резина, 1968, № 11, с. 28—31.
67. А. с. 265435 (СССР).
68. Кардашов Д. А., Кудишина В. А., Шумская Н. И. Эпоксидные смолы и техника безопасности при работе с ними. М., Машиностроение, 1964. 136 с.
69. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий. М., Изд-во литературы по строительству, 1972. 167 с.
70. Москалев Е. В. — В кн.: Клеи, склеивание металлов и пластмасс. Л., ЛДНТП, 1979, с. 95—99.
71. Хрулев В. М. Прочность клеевых соединений. М., Стройиздат, 1973, 81 с.; Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И., Ломакин А. Т. — Лакокрас. материалы и их примен., 1962, № 3, с. 28; Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И. — ДАН СССР, 1962, т. 142, № 2, с. 403; Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 1641; Санжаровский А. Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М., Наука, 1974. 113 с.
72. Шрейнер С. А., Зубов П. И. — ДАН СССР, 1959, т. 124, № 5, с. 1102; Санжаровский А. Т. — Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1698; Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И. — Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1704; ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 1602; Белый В. А., Егоренков Н. И., Плескачевский Ю. А. Адгезия полимеров к металлам. Минск, Наука и техника, 1971. 286 с.
73. Комаров Г. В. Способы соединения деталей из пластических масс. М., Химия, 1976. 286 с.
74. Ланге Ю. В. — Дефектоскопия, 1974, № 1, с. 29—33; № 3, с. 70—73.

ПРИМЕНЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ КЛЕЕВ

Современные клеящие композиции на основе различных полимеров нашли исключительно широкое применение для соединения металлов и неметаллических материалов в конструкциях и изделиях практически во всех ведущих отраслях промышленности. Склеивание, несомненно, является и весьма перспективным методом соединения материалов в конструкциях будущего. Для того чтобы оценить целесообразность и эффективность применения того или иного клея в конкретной конструкции, необходимо знать, как изменяются свойства клеев и клеевых соединений при эксплуатации — при тепловом старении, действии воды, атмосферных факторов, статических и динамических нагрузок, агрессивных сред и т. д. Большое значение имеют также показатели усталостной прочности и долговечности. Понимание причин, приводящих к снижению несущей способности и других характеристик клеевых соединений, позволяет разработать пути прогнозирования их свойств.

Изменение свойств клеевых соединений может быть вызвано деструкцией клея, изменением упругих и релаксационных свойств клея вследствие структурирования или других процессов, неравномерностью распределения напряжений в соединении [1]. Уменьшение же прочности соединений, как правило, обусловлено действием напряжений, возникающих при действии нагрузки, остаточными напряжениями, появляющимися при формировании клеевых соединений, и напряжениями, возникающими при эксплуатации клеевых соединений.

Рассматривая поведение клеевых соединений при длительном нагревании, можно констатировать, что изменение прочности происходит вследствие термической или термоокислительной деструкции или же под действием термических напряжений, возникающих из-за разности коэффициентов линейного расширения склеиваемых материалов и клея [2, 3].

Как правило, жесткие сшитые полимеры наиболее стойки к термоокислительной деструкции, но в процессе теплового старения испытывают наибольшие напряжения, что приводит к значительному снижению прочности. Меньшая плотность сетки способствует релаксации напряжений; это же достигается при нанесении под жесткий клей эластичных полимерных грунтов [1, 4, 5]. По стойкости к термической деструкции клеящие полимеры можно распо-

ложить в следующем порядке [6]: неорганические полимеры; элементоорганические соединения; полибензимидазолы; фенолоальдегидные олигомеры и их сополимеры с бутадиен-нитрильным каучуком; эпоксидные олигомеры; полиуретаны и сополимеры ненасыщенных полиэфиров со стиролом.

Исключительной стойкостью к действию высоких температур характеризуются полиимиды: прочность клеевых соединений остается удовлетворительной после старения при 370 °C в течение 60 ч. Клеевые соединения на основе эпоксидных олигомеров, совмещенных с новолачными, и циклоалифатических эпоксидных олигомеров могут работать в интервале температур 230—260 °C и кратко временно до 315 °C (все сказанное относится к клеевым соединениям закрытого типа, работающим в отсутствие непосредственного воздействия кислорода воздуха, который резко ухудшает клеящие свойства полимеров). Наибольшей термостабильностью характеризуются клеящие системы на основе модифицированных фенолоальдегидных олигомеров и прежде всего карборансодержащие композиции. Карбамидные клеи в соединениях древесины характеризуются относительно невысокой термостабильностью, по-видимому, в связи с большой жесткостью отвержденного продукта и значительными остаточными напряжениями в клеевом соединении. Значительно более термостабильны меламиновые и карбамидомеламиновые клеи. Ненасыщенные полиэфиры обладают сравнительно низкой стойкостью к тепловому старению. Устойчивы к тепловому старению элементоорганические и неорганические полимеры, содержащие бор и фосфор. Клеи на основе фосфатных связующих выдерживают нагревание при 1000 °C, однако вследствие высокой хрупкости и разности термических коэффициентов линейного расширения склеиваемых материалов и клея прочность клеевых соединений при этом может существенно снижаться.

Поведение клеевых соединений при низких температурах также представляет значительный интерес для ряда отраслей современной техники. Многие клеящие материалы (фенолокаучуковые, полиуретановые, эпоксидные) способны работать при температурах, достигающих —196 °C. Некоторые полиуретановые и эпоксидные клеи, модифицированные полиамидами, могут эксплуатироваться [7] при температурах до —250 °C. За рубежом известен эпоксифенольный клей, прочность клеевых соединений на котором остается практически неизменной в интервале температур от —250 до +100 °C.

Наибольшей стабильностью в условиях пребывания в воде, атмосферных условиях и в условиях тропического климата обладают фенолокаучуковые клеи. Высокой атмосферостойкостью характеризуются также клеевые соединения на полиуретановом клее, отвержденном при нагревании, и на некоторых кремнийорганических клеях. Удовлетворительные свойства имеют соединения на модифицированных эпоксидных олигомерах, отверждаемых при повышенных температурах.

Следует учитывать, что иногда окружающая среда действует на клей менее сильно, чем на склеиваемые материалы. Так, связующие в стекловолокнистых композиционных материалах чувствительны к воздействию климатических факторов, особенно солнечного света; в результате стеклопластик теряет прочность. В случае склеивания металлов окружающая среда, особенно влажная, значительно ухудшает свойства поверхности склеиваемых материалов. Клеевые соединения с ограниченной водо- и атмосферостойкостью могут эксплуатироваться в различных климатических условиях, если они защищены лакокрасочными покрытиями.

Стойкость клеевых соединений на термореактивных клеях к действию агрессивных сред довольно высока. Кислотостойкостью обладают фенольные (в том числе модифицированные), кремнийорганические и эпоксидные клеи. Большинство клеев нестойко к действию щелочей.

Замечено, что фотолиз (в частности, полиуретанов и полиэтилена) на поверхности раздела с твердым телом происходит интенсивнее, чем в свободной пленке.

Совершенно очевидно, что клеевые соединения, эксплуатирующиеся в условиях космического пространства [8], подвергаются действию особых факторов — температуры от -269 до $1500-2000^{\circ}\text{C}$ глубокого вакуума, кислорода (озона), различных излучений (космические, рентгеновские, инфракрасные, электромагнитные), космической пыли (микрометеориты) и т. д. Высокие механические напряжения в корпусе космического корабля в большинстве случаев существуют кратковременно, поэтому многие клеи могут быть с успехом использованы в космической технике, однако всегда следует учитывать влияние на прочностные характеристики клеевого соединения перечисленных выше факторов.

Температурные условия работы наружной оболочки космического корабля зависят от высоты и скорости полета. При выборе клея следует также учитывать и длительность воздействия температуры. Поверхность аппарата может нагреваться до температур, превышающих 600°C . Кратковременно может иметь место нагревание несущих элементов до $1300-2500^{\circ}\text{C}$, а при возвращении на Землю температура может достигать 5000°C . Для снижения температуры используют различные методы, и практически рабочие температуры клеевых соединений значительно ниже. Для работы при температурах, не превышающих $350-400^{\circ}\text{C}$, могут быть использованы полиимидные, эпоксифенольные и некоторые модифицированные, в особенности карборансодержащими соединениями, фенольные клеи. Для эксплуатации при более высоких температурах должны применяться клеи на основе элементоорганических и неорганических соединений. Керамические клеи выдерживают нагревание до 540°C ; некоторые клеи на основе элементоорганических соединений могут работать при $1000-1200^{\circ}\text{C}$. Перспективными являются клеящие материалы на основе неорганических поли-

меров с легирующими добавками никеля и кобальта (рассчитаны на температуры до 1600 °C), а также некоторые карбиды и бориды (для эксплуатации при 2600 °C).

Влияние излучения на свойства клеящих полимеров зависит от их природы. Действие УФ-излучения на клеи приводит к потере массы, достигающей в некоторых случаях больших значений. Наиболее стойки к УФ-излучению полиэфирстирольные сополимеры, а также карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры. Клеевые соединения на клее, представляющем собой композицию из поливинилформаль и фенолоформальдегидного олигомера, после облучения УФ-лучами в течение 1300 ч теряют менее 2% массы, но становятся хрупкими.

Прочность клеевых соединений металлов, как правило, мало изменяется при воздействии ультрафиолетовых лучей, так как клеевой слой защищен металлом. Ионизирующее же излучение действует более интенсивно. Изменение разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений зависит от дозы облучения. До некоторой определенной дозы наблюдается даже повышение прочности, обусловленное, вероятно, дополнительным отверждением. При больших дозах происходит разложение полимеров с выделением газообразных продуктов. Наибольшей стойкостью к радиационному воздействию обладают фенолоформальдегидные олигомеры, наполненные асбестом, и некоторые полиэфирсы.

При оценке эксплуатационных свойств клеев исключительно серьезное внимание должно быть уделено определению длительной и усталостной прочности соединений. Особую роль играют внутренние напряжения и релаксационные процессы, которые в условиях формирования и эксплуатации клеев часто предопределяют их поведение во времени [1, 9—14].

Оценивая электрические свойства клеев, можно сказать, что лучшими диэлектриками являются эпоксидные соединения, электроизоляционные свойства которых зависят от типа олигомера, природы отвердителя, наполнителя и пластифицирующих добавок [15, 16]. Фенолокаучуковые сополимеры имеют низкие показатели диэлектрических свойств, что связано, по-видимому, с наличием в них сажи и других наполнителей. Введение в клеевые композиции пластифицирующих добавок, как правило, ухудшает их диэлектрические свойства. Тип наполнителя оказывает значительное влияние на электроизоляционные свойства. Так, введение титаната кальция позволяет получить составы с заданной диэлектрической проницаемостью, введение металлических наполнителей (например, порошкообразного серебра) дает возможность получить электропроводящие системы.

Прогнозирование свойств клеевых соединений обычно базируется на результатах испытания соединений в более жестких, чем реальные эксплуатационные, условиях и сравнении данных ускоренного и естественного старения. Используется также метод экстраполяции результатов, полученных при относительно непро-

должительных сроков испытаний, на более длительные отрезки времени. Представляет большой интерес применение метода анализа для прогноза прочности и долговечности [19]. Для прогнозирования прочности клеевых соединений могут быть применены зависимости, основанные на кинетической теории прочности [3, 17, 18]. Некоторые из перечисленных выше методов после экспериментальной проверки оказались полезными для прогнозирования долговечности клеевых соединений, в частности соединений, выполненных эпоксидными клеями и применяющимися в строительных конструкциях [3].

При решении вопросов, связанных с выбором того или иного клея для разработки новых конструкций, необходимо учитывать экономическую целесообразность и ожидаемый экономический эффект. Анализ экономической эффективности производства и применения клеевых материалов показывает, что наиболее целесообразно применять жидкие клеевые материалы, не содержащие растворителя. Этим клеям несколько уступают пленочные и порошковые, наименее выгодны в экономическом отношении клеи, получаемые с применением органических растворителей.

Для расчета затрат на применение клеев, а также для выбора экономически выгодного направления разработки клеевых материалов используются обобщенные технико-экономические показатели себестоимости, цен, капитальных вложений и др. [20]. Приведем несколько примеров. Так, эффект от применения 1 м³ клеев в машиностроении составляет 650—4500 тыс. руб.; цикл изготовления практически всех конструкций снижается на 24—35%, трудоемкость — на 40%; металлоемкость конструкций — на 10—25% и срок службы деталей увеличивается в несколько раз [20].

Автомобильная промышленность потребляет в настоящее время более 35 марок клеев. Кроме того, в перспективе автомобильной промышленности потребуются клеи для крепления элементов жесткости в кузовах и для замены механического крепления в узлах радиатора (латунной горловины и чугунных датчиков), для клеесварных соединений верхней панели передка с верхней панелью облицовки радиатора, для приклеивания фирменных знаков и облицовки кузова, внутренней отделки потолка, склеивания проводов и т. д. Удельная эффективность применения 1 м³ клеев в автомобильной промышленности составляет: для эпоксидных клеев — 4,2 тыс. руб., каучуковых — 1,2—1,6 тыс. руб., фенольных — 0,8—1,1 тыс. руб. [20].

В строительстве в настоящее время клеи используются в основном при изготовлении строительных конструкций, при монтаже сантехники, трубопроводов, для приклеивания тепло- и гидроизоляции и для отделочных работ. Следует при этом учитывать, что полимерные клеи в строительстве должны служить 50 лет и более без ухудшения свойств, быть нетоксичными при эксплуатации, отверждаться в нормальных условиях и иметь сравнительно низкую стоимость. Использование эпоксидных композиций для склеива-

иссобационных труб и вентиляциянных решеток снижает трудоемкость на 56%, а себестоимость работ на 52%.

Применение полимербетонных клеев (бетон+эпоксидный олигомер) для стыков железобетонных конструкций гидротехнических сооружений снижает трудоемкость работ на 26%, а стоимость — в 3 раза.

Использование эпоксидных клеев для мостовых конструкций при стыковании консолей пролетных строений уменьшает затраты труда в 1,8—2 раза по сравнению с традиционными методами крепления, значительно увеличивая при этом темпы сборки.

Эффект от применения клеев в электротехнике наиболее высок — от 2,5 до 9,4 тыс. руб. на 1 м³. Использование клеевых материалов в конструкции крупных электрических машин повышает их мощность почти на 10%, снижает массу на 20—22% и позволяет получить значительную экономию традиционных материалов [20].

Доля применения клеев в общем объеме используемых в народном хозяйстве пластмасс составляет примерно 15%.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Применение клеевых конструкций в производстве летательных аппаратов обуславливает ряд существенных преимуществ по сравнению с обычными стрингерными клепаными конструкциями. Это, во-первых, высокая прочность при соединении тонких листов в металлических конструкциях и увеличение предела усталости за счет устранения концентрации напряжений, присущей клепаным, болтовым и сварным конструкциям. Кроме того, клеевые конструкции имеют большую долговечность чем клепаные, что в значительной степени обусловлено тем, что усталостные трещины в клеевых изделиях развиваются медленнее. Существенное значение имеют также гладкость наружной поверхности, снижение массы и трудоемкости изготовления изделий.

В ряде случаев клеевые соединения могут быть герметичными, что позволяет упростить и повысить надежность уплотнений отдельных узлов и элементов конструкций. Иногда клеевые соединения служат для защиты металлических конструкций от коррозии [21—25].

Ниже приведены примеры эффективности использования синтетических клеев преимущественно в силовых конструкциях современных летательных аппаратов, рассмотрены сотовые, слоистые конструкции, комбинированные — клеесварные и другие клеемеchanические соединения, а также закрытые клеевые соединения.

Сотовые конструкции. Трехслойные клеевые конструкции с сотовым наполнителем широко используются в авиационной технике. Конструкции с сотовым наполнителем применяются в производстве рулей высоты и направления, закрылков, элеронов, стабилизаторов, панелей фюзеляжа, обтекателей, перегородок и других

Таблица 4.1. Применение клееных конструкций в самолетах фирмы «Boeing»

Тип самолета	Площадь металлических клееных конструкций, м ²	Площадь клееных конструкций с сотовым заполнителем из алюминиевых сплавов, м ²	Площадь клееных конструкций с сотовым заполнителем из стеклоткани, м ²
В-707	224	200	24
В-727	320	250	70
В-747	3200	3000	200

деталей. Применение сотовых конструкций в этих узлах обеспечивает снижение массы, повышение жесткости и выносливости.

Фирмы США «Lockheed» (самолеты С-5А, С-141, L-1011), «Boeing» (В-727, В-747), «McDonnell Douglas Aircraft Corp». (ДС-8, ДС-10, Фантом) используют сотовые конструкции из алюминиевых сплавов, площадь которых достигает нескольких тысяч квадратных метров в одном изделии. Узлы с сотовым заполнителем из стеклоткани применяются в отсеках крыла, обтекателях и в других деталях самолетов. Для изготовления поверхностей рулей самолета Конкорд использованы сотовые конструкции из алюминиевых сплавов. Данные об объеме использования сотовых конструкций в самолетах фирмы «Boeing» приведены в табл. 4.1. [26].

В самолетах Фантом и других (США), в конструкции которых широко используются сотовые конструкции, применяется неперфорированный заполнитель. Для герметизации с внутренней и внешней стороны используют эпоксидные пасты.

Сотовые отсеки закрылков, рулей, стабилизаторов, элеронов, триммеров, составляющие хвостовую часть указанных конструкций, собирают и склеивают вместе с лонжеронами, узлами подвески и другими деталями. Типовой сотовый отсек состоит из обшивок и расположенного между ними сотового заполнителя, выполненного в форме клина. Боковые стороны отсека заделывают нервюрами, а вершину конуса законцовочным стрингером.

Процесс изготовления отсеков сотовой конструкции состоит из следующих основных операций: предварительная сборка и подгонка деталей; очистка, обезжиривание и прикатка пленки; установка и фиксация в приспособлении нижней обшивки лонжерона, нервюр, сотового заполнителя, законцовочного стрингера и вкладышей; установка и фиксация верхней обшивки на собранный каркас; установка самонарезных винтов крепления угольников к лонжерону; герметизация приспособления и создание необходимого вакуума; склеивание отсека в обогреваемой камере под избыточным атмосферным давлением; выгрузка приспособления из камеры, охлаждение и распрессовка, сверление и зонкование отверстий в местах соединений обшивки с лонжероном, нервюрами и законцовочным стрингером. Предварительную и окончательную сборку отсеков ведут в специальных приспособлениях, состоящих из ложементов, каркаса, прижима, резинового жгута и покрывала.

Применение сотовых конструкций обеспечивает существенное снижение массы. Так, применение сотовой конструкции из титана в производстве сверхзвукового транспортного самолета фирмы «Boeing» уменьшает его массу на 3630 кг [27].

В производстве зарубежных самолетов используют сотовые конструкции с применением теплостойкой самозатухающей бумаги из полиамида номекс [28]. В конструкции самолета Боинг 747 за счет применения сотовых заполнителей из бумаги номекс достигается снижение массы на 454 кг (по сравнению с использованием заполнителя из алюминиевого сплава) [29]. В конструкции самолета L-1011 используют клееные сотовые панели из графитопластов [30].

В производстве современных сотовых конструкций применяют преимущественно модифицированные эпоксидные клеи, обладающие хорошей стойкостью к термической и термоокислительной деструкции, содержащие минимальное количество летучих и выпускающиеся, как правило, в виде клеящих пленок (армированных и неармированных). Для этих же целей находят применение полиимидные, полибензимидазольные и полифенилхиноксалиновые клеи [31]. Данные, характеризующие прочность сотовых панелей из полиимидного и титанового заполнителя с обшивками из титанового сплава, склеенных композиций на основе полифенилхиноксалина приведены ниже [15].

Температура испытания, °С		20	232
Прочность при отдире, кН/м			
титановый заполнитель		42	—
полиимидный заполнитель		50	—
Прочность при равномерном отрыве, МПа			
титановый заполнитель		—	5,6
полиимидный заполнитель		—	6,6

Клееные сотовые конструкции используют для изготовления лопастей вертолетов. Применение сотового заполнителя в хвостовой части отсека лопасти вертолета отечественного производства в сочетании с приклеенной к нему тонкой обшивкой (0,3—0,4 мм) позволило создать рациональную конструкцию с повышенной усталостной прочностью каркаса [32].

Хвостовые отсеки склеивают фенолокаучуковыми или эпоксидными клеями. Заполнитель изготавливают из алюминиевой фольги толщиной 0,04 мм с ячейками шестигранной формы, обшивки и нервюры — из материала толщиной 0,3—0,4 мм, а хвостовой стрингер — из текстолита [32].

Ремонт сотовых конструкций в зависимости от характера повреждения может быть выполнен различными способами [26], например заполнением поврежденного участка предварительно изготовленной сотовой вставкой из алюминия либо в случае ограниченных участков повреждения — легким заполнителем из эпоксидного олигомера. Отремонтированный участок защищают слоями

**Т а б л и ц а 4.2. Прочность при сдвиге (в МПа) клеевых соединений
эпоксидного боропластика (ЭБ), титанового сплава (Т)
и эпоксидного стеклопластика (ЭС) на модифицированных
эпоксидных клеях**

Склеиваемые материалы	Эпоксинайлоновый клей			Эпоксикаучуковый клей			Эпоксинаволачный клей		
	—55 °С	20 °С	71 °С	—55 °С	20 °С	82 °С	—55 °С	20 °С	190 °С
ЭБ + ЭБ	28,1	28,8	8,4	13,3	21,7	10,5	16,1	15,4	7,0
ЭБ + Т	30,2	32,3	8,4	14,7	24,6	10,5	16,1	15,4	7,0
ЭБ + ЭС	19,3	28,1	8,5	11,6	21,0	8,4	12,6	12,6	4,2

стеклоткани, пропитанной олигомером. Ремонт, как правило, не снижает прочности конструкции.

Для устранения повреждений агрегатов сотовой клееной конструкции предложено устанавливать крепежные элементы, производя заливку клеевой композиции через подготовленные отверстия на неполную глубину ячеек заполнителя [26, 37].

Композиционные материалы, главным образом угле- и боропластики на эпоксидных связующих, применяются в самолетостроении и являются очень перспективными материалами. Исследование клеевых соединений обшивочных материалов — эпоксидного боропластика (ЭБ), титанового сплава (Т) и эпоксидного стеклопластика (ЭС) (табл. 4.2) и испытания прочности сотового заполнения с обшивками из указанных материалов позволили установить, что наиболее эффективными являются сотовые конструкции с обшивкой из высокомодульного эпоксидного боропластика (табл. 4.3) [33].

Клееные сотовые конструкции с обшивками из перечисленных материалов используют в серийном производстве истребителя F-14 для изготовления горизонтального стабилизатора. Силовую обшивку стабилизатора самолета F-14 получают методом автоклавного прессования бороэпоксидного пластика с одновременным отверждением клеящего вещества и пластика при 176 °С и давле-

**Т а б л и ц а 4.3. Прочность сотовых клеевых соединений
на эпоксинаволачном клее**

Вид испытания	Материал обшивки	Показатели	
		20 °С	190 °С
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	Эпоксидный боропластик	10,5	4,5
Прочность при отдире на барабане, кН/м	Эпоксидный стеклопластик	2,7	—
	Титановый сплав	3,6	—

нии 0,35 МПа [33]. Сообщается, что композиционные материалы могут во многих случаях заменить стеклопластики, обеспечивая при этом снижение массы изделий на 20—30% [34].

Разрабатываются процессы склеивания деталей из композиционного углепластика и металла применительно к самолету Конкорд. Предполагается, что использование этих материалов при склеивании балок пола и других подобных конструкций обеспечит снижение массы каждого самолета на 900 кг [35].

Для изготовления панелей пола самолета Боинг 747 применяют углепластик. Панель представляет собой клееную двухслойную обшивку из углепластика толщиной 0,254 мм и сотового заполнителя из полиамидной бумаги номекс [35].

Результаты лабораторных испытаний клеевых соединений угле- и боропластиков с металлами показали, что лучшим видом клеевого соединения боропластика со сталью является многослойная нахлестка с различной длиной для отдельных слоев. Для углепластика подобный вид клеевого соединения не применим вследствие большой разницы в термических коэффициентах линейного расширения пластика и стали [36]. Необходимо отметить, что угле- и боропластики не отличаются высокой чувствительностью к усталостным нагрузкам и требуют применения клеев с повышенными усталостными характеристиками [22].

Закрытые соединения. Фюзеляж самолета L-1011 представляет собой конструкцию диаметром, равным на большей части его длины 5,97 м. Закрытые клеевые соединения используют по всей длине герметизированной части (46 м) для приклеивания усиливающих двойных, тройных и останавливающих трещины накладок из титанового сплава. В конструкции фюзеляжа имеются 27 клеенных панелей. Размеры панелей имеют длину до 11,6 м и ширину до 4,6 м. Использование крупногабаритных клеевых металлических панелей дало следующие преимущества:

- в самолете вдвое сократилось число соединений и стыков;
- число крепежных деталей сократилось на 250 тысяч единиц (по другим данным — до одного миллиона);

- усталостная прочность панелей фюзеляжа возросла в 5—10 раз по сравнению с прочностью клепаных панелей;

- уменьшилась масса самолета за счет исключения большого числа крепежных элементов.

В закрытых соединениях применяется модифицированный эпоксидный пленочный (армированный дакроновой тканью) клей толщиной 0,25 мм в сочетании с эпоксидным грунтом, содержащим ингибитор коррозии. Для склеивания деталей используют автоклав диаметром 6,7 м и длиной 20 м. Автоклав представляет собой цилиндрический сосуд высокого давления со стенками толщиной 48 мм и крышкой, открываемой и закрываемой при помощи мостового крана. В четырех накопительных баках, каждый из которых имеет высоту пятиэтажного здания, хранится инертный газ, производимый газогенератором, работающим на природном газе. Ис-

точником тепла является слой гальки из оксида алюминия, нагреваемый природным газом. Автоклав рассчитан на работу при 315°C и давлении 1,05 МПа, хотя склеивание панелей производится при 121°C.

Слоистые конструкции. Все возрастающее значение приобретают слоистые металлические конструкции, получаемые склеиванием необходимого числа тонких листов металла требуемой геометрической формы. В слоистой конструкции трещины в одном месте не влияют немедленно на работу среднего участка конструкции. Кроме того, скорость распространения трещин в такой конструкции значительно меньше, чем в аналогичной монолитной детали, полученной путем механической обработки заготовок.

Слоистые клеевые металлические детали успешно и с большим экономическим эффектом используются взамен деталей, полученных методом химического фрезерования. Например, в самолете С-5А (США) общая площадь клеевых соединений металла с металлом составляет около 1000 м².

Целесообразность применения таких клееных обшивок объясняется повышением усталостной прочности и ресурса эксплуатации конструкций за счет исключения концентрации напряжений; снижением расхода металла примерно в 2 раза; снижением трудоемкости в 2 раза за счет исключения операции по нанесению и сушке защитных грунтов; снижением массы конструкций на 5—25%; исключением необходимости в системе ванны для химического фрезерования; уменьшением загрязнения окружающей среды; снижением пожарной опасности за счет исключения применения защитного грунта, содержащего органические растворители.

Весьма перспективно создание агрегатов самолета с применением клееных слоистых элементов, т. е. таких, в которых сама обшивка делается из нескольких листов (наряду с утолщениями при соединении ее с элементами каркаса), и элементы каркаса (стрингеры, шпангоуты, лонжероны) изготавливаются также из отдельных слоев металла. При этом надежность конструкции существенно увеличивается. Наиболее типичными представителями таких конструкций являются самолеты F-27 и F-28 (фирма «Focke», Голландия) и аэробус L-1011 («Lockheed», США). Подтвержденный ресурс эксплуатации самолетов фирмы «Focke» — 25 лет.

Для склеивания слоистых металлических конструкций применяют главным образом пленочные модифицированные эпоксидные клеи, практически не содержащие летучих веществ и требующие невысоких давлений при отверждении.

Клеесварные соединения обеспечивают более высокие усталостные характеристики конструкции по сравнению с механическим соединением, клепкой и клеевым соединением. Этот вид соединений более экономичен, так как исключается необходимость проведения склеивания в автоклаве. Конструкции, в которых есть клеесварные соединения, обладают следующими преимуществами перед заклепочными соединениями: повышенные прочность при сдвиге

ге и усталостная прочность; повышенная жесткость; повышенная коррозионная стойкость нахлесточного соединения; отсутствие потребности в дорогом оборудовании; снижение массы; ровная поверхность с улучшенными аэродинамическими свойствами.

Клеесварные соединения были впервые разработаны и применены в СССР в самолетах типа АН-24 и ЯК-40 [38, 39, 40]. Испытания, проведенные фирмой «Lockheed» (США), показали, что срок службы клеесварных соединений в 13 раз больше, чем заклепочных [41, 42]. Этой фирмой разработан метод соединения металлов при помощи клея и точечной сварки. Прочность клеесварного соединения алюминиевого сплава на эпоксидном клее при температуре -253°C составляет 42 МПа, что на 30% превышает прочность соединений, выполненных только при помощи клея или точечной сварки.

Фирма «Sikorsky» (США) использует клеесварные соединения при изготовлении вертолета S-67 [43, 44].

Считают, что лучшим клеем для клеесварных соединений является однокомпонентный пастообразный клей на основе модифицированного эпоксидного олигомера, содержащего токопроводящий металлический наполнитель [45]. В отечественной промышленности для клеесварных соединений используют главным образом эпоксидные клеи ВК-1МС, К-4С, КЛН-1 и др. [15, 38]. Фирма «Lockheed» применяет для клеесварных соединений пастообразные эпоксидные клеи.

Клеемеханические соединения также с успехом применяются в авиационной промышленности [38]. Клеевая прослойка воспринимает значительную часть напряжений при нагружении комбинированного соединения, разгружая заклепки или болт (винт) и значительно улучшая их работоспособность. Перераспределение напряжений значительно уменьшает их концентрацию и повышает прочность в особенности при циклических нагрузках. Отечественный пастообразный эпоксидный клей ВК-37 обеспечивает высокую несущую способность клеемеханических соединений [21].

Кроме приведенных выше примеров использования клеев в изделиях авиационной техники клеящие композиции с успехом применяются при склеивании стеклотекстолитовых конструкций, органических и силикатных стекол, для приклеивания к металлу и дереву теплоизоляционных материалов, пластических масс, резины и т. д. Из стеклотекстолита с помощью клеев изготавливаются подвесные баки [46] и другие детали самолетов [47].

Топливные баки с эластичными разделительными мембранами из слоистого материала, состоящего из найлоновой пленки, бутадиен-нитрильного каучука и поливинилхлорида, изготавливают с применением клеевых соединений [48].

Легкий прочный материал для отделки кабин самолетов, изготовления переборок, дверей, панелей и других деталей предложено получать из листовых материалов, на которые напыляют клей [49].

Поликарбонат используют в качестве прозрачного материала для изготовления переднего стекла фонаря кабины самолета F-15 (США), работающего в условиях длительного воздействия температуры 157 °С. Для улучшения сопротивления истиранию к поликарбонатному стеклу крепятся тонкие листы полиакрилата [50, 51].

Известна пуленепробиваемая прозрачная система, используемая в качестве самолетной брони, состоящая из двух внешних листов безопасного стекла толщиной 5,6 мм и внутреннего листа поликарбоната (толщина 6,35 мм). Для соединения слоев брони применена кремнийорганическая клеевая композиция. Безопасное стекло состоит из двух листов тонкого стекла, соединенных между собой с помощью поливинилацетатного клея [52].

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

В настоящее время нет ни одной ракеты, ни одного космического летательного аппарата, где бы не использовались клеевые соединения [53]. Высокая усталостная прочность клеевых соединений, хорошая обтекаемость поверхностей клеевых конструкций, стойкость к действию криогенных и повышенных температур, радиации и глубокого вакуума, возможность соединения разнородных материалов, снижение массы конструкций — все это позволяет использовать клеевые системы в строительстве ракет-носителей, искусственных спутников и больших космических кораблей. С помощью клеев строят кабины и контейнеры; изготавливают элементы жесткости в силовых и вспомогательных соединениях; крепят приборное оборудование, производят монтаж корпусов спутников и космических кораблей, изготавливают и крепят элементы солнечных батарей, крепят теплозащитные и другие неметаллические материалы [54].

Основными клеями для склеивания металлов и некоторых неметаллических материалов в конструкциях космических устройств являются эпоксидные, кремнийорганические, а также полиуретановые, резиновые и некоторые другие.

В табл. 4.4 приведены данные, характеризующие применение клеев в некоторых космических летательных аппаратах США [55]. Важное значение имеют показатели прочности клеевых соединений при криогенных температурах. Лучшими являются полиуретановые композиции (табл. 4.5).

Для изготовления носовых частей второй ступени ракеты Сатурн применяется, в частности кремнийорганический клей-герметик PR-1938 [57]. Самым крупным цельноклееным узлом второй ступени ракеты является герметизируемая эллипсоидная переборка трехслойной конструкции. Кроме того, клеи используют для приклеивания пенопластовой теплоизоляции в области «юбки» и баков с жидким водородом и кислородом.

Таблица 4.4. Применение клеев в космических летательных аппаратах США

Космический аппарат	Тип клея	Применение
Эксплорер	Эпоксидный и полисилоксановый Резиновый	Приклеивание элементов ячеек солнечных батарей Приклеивание клиньев к надувной оболочке конструкции
	Эпоксидный	Приклеивание прямоугольных кварцевых призм к монтажным кронштейнам; склеивание обшивок с сотовым наполнителем в трехслойной силовой оболочке; приклеивание основания солнечных панелей к крепежной конструкции
Маринер	Эпоксинайлоновый	Изготовление основания панелей лопастей солнечных батарей
	Эпоксидный	Склеивание обшивок с сотовым наполнителем оснований панелей солнечных батарей
	Полисилоксановый	Приклеивание элементов солнечных батарей
Рейнджер	Эпоксинайлоновый	Склеивание обшивок с сотовым наполнителем в крышке платформы с оборудованием
	Эпоксидный	Приклеивание сегментов из баллы к ограничителю ударов о поверхность луны
	Эпоксиполиамидный Полисилоксановый	Склеивание деталей электроники Склеивание деталей двигателя возвратной ступени; склеивание деталей солнечных батарей с полиэфирной пленкой майлар
Сервейор	Эпоксидный	Приклеивание элементов ячеек солнечных батарей к подложке; склеивание обшивок с сотовым наполнителем в трехслойных панелях солнечных батарей; склеивание корпуса солнечных батарей; приклеивание солнечных датчиков, кабельных зажимов и оборудования, устанавливаемого на кронштейнах
	Полисилоксановый	Крепление элементов солнечных батарей; склеивание элементов системы термического контроля

Для соединения разнообразных теплостойких материалов силового назначения в космических летательных аппаратах используют неорганические клеи. Температура на поверхности таких аппаратов может достигать 1400°C , в отдельных точках 2200°C и кратковременно — до 9900°C .

Керамические клеи применяются для склеивания материалов в корпусах картеров, приборных досках, маслопроводах, обшивках двигателей, электронной аппаратуре, тормозных устройствах. Алюмофосфатные композиции применены в конструкции космического корабля Джемини. Командный отсек космического корабля пред-

Таблица 4.5. Прочность клеевых соединений при -250°C

Тип клея	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Тип клея	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа
Полиуретановый	56,0	Эпоксиполиамидный	17,5
Эпоксинайлоновый	42,0	Фенолакрилонитрильный	16,1
Эпоксифенольный	21,0	Полиароматический	12,6

ставляет собой клееную герметическую сотовую конструкцию в форме усеченного конуса высотой 3,66 м. Отсек имеет внутреннюю обшивку из алюминиевого сплава, алюминиевый сотовый заполнитель и наружную обшивку также из алюминиевого сплава, соединенные между собой эпоксифенольным клеем.

Теплозащитный экран Аполлона состоит из стальной паяной конструкции, перекрытой снаружи теплозащитной системой, состоящей из эпоксифенольного коксующегося теплозащитного материала, помещенного в стеклопластиковый сотовый заполнитель. Теплозащитная композиция крепится эпоксифенольным клеем. На теплозащитный материал с помощью невымыхающих липких клеев снаружи крепится терморегулирующее покрытие из алюминированной полиэфирной и полиамидной пленок. Теплозащитное покрытие, расположенное поверх всей этой конструкции, обеспечивает защиту на начальных стадиях разгона ракеты-носителя. Это покрытие состоит из теплостойкого нейлонового обтекателя, к наружной поверхности которого эпоксидным клеем прикреплена теплоизоляция.

Для упрочнения и герметизации командного отсека около 700 деталей, включая угольники, кронштейны и сложные фитинги, крепятся к поверхности кабины с помощью клеев [56].

Эпоксифенольный клей применен также для изготовления переходного отсека, соединяющего служебный отсек корабля Аполлон со стартовой ступенью Сатурн IVB лунного модуля. Отсек представляет собой конструкцию в виде усеченного конуса с трехслойной оболочкой, изготавливаемую из восьми основных панелей, образующих герметичный лаз-укрытие длиной 8,5 м. Агрегат должен работать при температурах от -156 до 177°C с кратковременным перегревом на отдельных участках до 260°C .

Описаны и другие клеи и технология их применения в конструкциях космического корабля Аполлон при сборке телеметрической системы [58], изготовлении трехслойных панелей [59], амортизирующих оболочек, теплозащитных сопловых насадок ракетных двигателей [60] и для других целей [61].

В условиях, имитирующих атмосферу Венеры, испытывались с положительным результатом в течение 72 ч некоторые эпоксидные и другие клеи [62].

Клеи широко применяются в производстве выносных панелей ловушки микрометеоритов для спутников ММС [55].

В США проведены испытания бериллиевых конструкций, соединенных клеями и заклепками, с целью определения их пригодности для применения в спутниках и летательных аппаратах, вращающихся в плотные слои атмосферы (в том числе аппаратов, летающих со скоростью, соответствующей $M=5-15$). Испытания показали, что прочность склеенных бериллиевых конструкций выше прочности конструкций, соединенных заклепками. Лучшие показатели прочности достигнуты при использовании эпоксиполиамидного клея FM-1000. Клеевые соединения бериллия на полиимидазольном клее Имидайт 850 при 538°C имели разрушающее напряжение при сдвиге $8,4 \text{ МПа}$.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В СТАНКОСТРОЕНИИ

К клеям, применяемым в станкостроении, предъявляются следующие требования: склеивание должно производиться без применения давления; должна обеспечиваться точность посадки деталей; должна иметься возможность заполнения клеем зазоров; в процессе отверждения усадка должна быть минимальной. Кроме того, к клеевым неразъемным соединениям большинства узлов и деталей предъявляются жесткие требования по прочности, стойкости к ударным нагрузкам и различным средам (водные смазочно-охлаждающие жидкости, минеральные масла при температурах до 100°C , воздух с относительной влажностью $95 \pm 5\%$ и др.), а также по стабильности свойств в процессе эксплуатации.

В станкостроении синтетические клеи находят применение при склеивании пластмассовых накладных направляющих с чугунными основаниями станин, резины с металлом, при изготовлении абразивного инструмента, при склеивании керамических материалов с металлическими оправками, при изготовлении станочной технологической оснастки, заделке дефектов металлического литья и в других неразъемных соединениях.

Клеи применяются также для склеивания зубчатых колес, для соединения элементов гидростатических опор и передач с несущими поверхностями сложной формы и для других целей [64, 65].

Способность ряда клеев обеспечивать создание прочных соединений без приложения давления в процессе отверждения позволила их использовать для соединения деталей типа вал — втулка.

Для склеивания венцов и ступиц используют эпоксидный клей. Склеивание производится при 150°C в течение 3 ч без применения давления. Испытания склеенных деталей показали, что клеевые соединения характеризуются высоким пределом выносливости. Клеевые конструкции зубчатых колес внедряются в производство токарных станков [63].

Клеевой метод соединения ходового винта с хвостовиком в станкостроении осуществляется с помощью клеящего состава на основе эпоксидного олигомера (100 масс. ч.), жидкого тиокола марки НВБ-2 (30 масс. ч.) и низкомолекулярного полиамида Л-20 (60 масс. ч.) [63].

Приклеивание без нагревания текстолитовых накладных направляющих эпоксидными клеями позволило применить тонкослойные накладки из текстолита толщиной 3—5 мм вместо 10 мм и более взамен крепления винтами и штифтами. Переход на тонкослойные накладки снижает расход пластмассы в 2—4 раза, уменьшает трудоемкость процесса и снижает деформации слоя пластмассы, вызываемые изменением температуры и поглощением влаги и масел.

Применение клеевых соединений часто упрощает технологию изготовления конструкций: при изготовлении элементов гидростатических опор и передач и креплении их к несущим поверхностям сложной формы с высокой точностью обрабатывают только охватываемую деталь, а образующийся между ними зазор компенсируют за счет клея. Для этих целей применяют эпоксидный клей, наполненный металлическим порошком, следующего состава: олигомер ЭД-20—100 масс. ч., пластификатор ЭТФ-10—20 масс. ч., полиэтиленполиамин—18 масс. ч и железный порошок—100—150 масс. ч. Наиболее высокая точность посадки достигается при толщине слоя 1 мм; погрешность формы как в продольном, так и в поперечном направлениях не превышает 0,005 мм; усадка составляет 0,005—0,001 мм.

Представляет интерес способ склеивания капроновых накладных направляющих с чугунными корпусными деталями, в котором предусмотрено двухступенчатое склеивание с подложкой. Способ позволяет повысить прочность клеевого шва в 1,7 раза.

Весьма трудоемкой операцией в станкостроении является обработка канавок, необходимых для подачи смазки, на внутренних поверхностях гидростатических опор и передач. На соответствующих поверхностях охватываемых деталей крепят с помощью герметика антиадгезионные пленки, которые после отверждения герметика легко удаляются.

Наполненные эпоксидные клеи можно применять для восстановления изношенных поверхностей валов и неподвижных сопряжений [66].

Использование склеивания при сборке технологической оснастки позволяет обеспечить необходимую прочность, упростить конструкцию, уменьшить ее массу и снизить в 1,5—2 раза трудоемкость процессов обработки и сборки.

Для склеивания деталей и узлов станочных приспособлений рекомендованы клеевые эпоксидные композиции холодного и горячего отверждения [67]. Этими клеями соединяют листовые обшивочные материалы с элементами жесткости различных профилей и сечений, круглые прутки и трубчатые элементы, трехслойные панели с сотовым или гофрированным наполнителем или пенопластом [68, 69].

Применение эпоксидных клеев холодного отверждения эффективно при ремонте различных машин и оборудования. В этом слу-

чае удается сократить сроки ремонта, снизить трудоемкость ремонтных работ и упростить технологию восстановления деталей [70].

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Одной из основных проблем современного строительства является снижение массы строительных конструкций. Эта задача решается путем использования легких, в том числе клееных, несущих конструкций — арок, балок, рам, навесных стеновых клееных каркасных и трехслойных панелей со средним слоем из пенопластов, сотовпластов и других теплоизоляционных материалов. Часто применение клееных конструкций является единственно возможным. Применение клеев дает возможность существенно снизить трудоемкость изготовления конструкций и ускорить процесс строительства. Клеи используются для соединения железобетонных элементов в сборном мостостроении и при устройстве дорожных покрытий, при ремонте и усилении различных конструкций.

Требования современной строительной техники к клеям и клеевым соединениям жестки и специфичны. Главное — это сочетание большого срока эксплуатации со стойкостью к длительному действию статических и в ряде случаев динамических нагрузок и атмосферных факторов. Нагрузки на клеевой шов в большинстве строительных конструкций сравнительно невелики, но срок службы многих клеевых строительных изделий должен составлять десятки лет. Клеи должны быть технологичными и недорогими. Современные клеи пригодны для склеивания всех конструкционных строительных материалов — древесины, металлов, силикатных и бетонных материалов, стеклопластиков и др. [71, 72].

Новым видом конструкций являются армированные деревянные конструкции, представляющие собой обычные клееные прямолинейные элементы, в которые вклеена металлическая или стеклопластиковая арматура, что существенно повышает несущую способность таких конструкций [73, 74].

В производстве столярных изделий наиболее широко применяются карбамидные клеи, главным образом с пониженным содержанием свободного формальдегида. Если требуется повышенная водостойкость, используют модифицированные карбамидные клеи, в частности карбамидомеламиновые.

Несущие клееные деревянные конструкции широко используются в сельскохозяйственных сооружениях, при строительстве спортивных сооружений и других зданий. В отечественной практике для склеивания деревянных конструкций применяются в основном фенольные клеи, а за рубежом — почти исключительно резорциновые и комбинированные фенолорезорциновые. Фенольные клеи часто заменяются алкилрезорциновыми клеями на основе продуктов переработки горючих сланцев [75, 76]. Ограничивает применение алкилрезорциновых клеев их относительно невысокая когезионная прочность.

Фенолорезорциновые клеи по своим свойствам не уступают резорциновым, но значительно дешевле их. Большинство таких клеев характеризуется относительно большим содержанием свободного фенола (14—18% для некоторых зарубежных марок). Фенолорезорциновые и фенолоалкилрезорциновые клеи не содержат горючих растворителей. Отечественный резорциновый клей ФР-12 не уступает по прочности и долговечности лучшим зарубежным резорциновым клеям. Он применяется при изготовлении наиболее ответственных конструкций и промышленных сооружений.

Для клеивания арматуры в армированные деревянные конструкции наиболее рационально применять эпоксидные клеи К-153 и ЭПЦ-1 [73, 74].

Эффективны слоистые панели с обшивками из тонколистовых металлов, главным образом алюминия, стеклопластика, фанеры, асбестоцемента, и средним несущим слоем из пенопластов или топлостов. Подобные панели сочетают большую жесткость и прочность с небольшой массой и являются весьма перспективными для применения в качестве стен, покрытий и оболочек [77].

Выбор клеев зависит как от технологии изготовления панелей, так и от типа соединения [71]. Перспективна технология, совмещающая склеивание с одновременным вспениванием пенопласта в полости панелей. Хорошие результаты дает использование клея 88Н; применяя также латексные клеи. Хорошие адгезионные свойства характерны для поливинилацетатной дисперсии, водостойкость которой можно повысить совмещением с фенольными смолами [78].

Если панели имеют каркас, то его, как правило, склеивают с обшивкой. Для асбестоцементных панелей с каркасом из асбестоцементных швеллеров следует применять эпоксидные клеи. Жилые дома с такими панелями успешно эксплуатируются с 1960 г. [77]. Распространены асбестоцементные панели с деревянным каркасом. Для панелей с алюминиевыми каркасами и такими же обшивками рационально применять клеесварные и другие клее-механические соединения на эпоксидных клеях [71, 77]. Сочетание клеев и традиционных видов крепления — болтов, винтов и сварки наиболее перспективно также для металлических ферм, поскольку при этом улучшается работа соединения на неравномерный отрыв и повышается надежность в случае пожара.

Эпоксидные клеи используются для омоноличивания сборного железобетона в гидротехническом строительстве, мостостроении, промышленном и гражданском строительстве [79, 81]. При монтаже пролетов мостов клеи наносят на стыкуемые поверхности, элементы соединяют и дается натяжение сквозной металлической арматуры. Наличие клея вместо так называемого сухого стыка или стыка на цементном растворе дает существенные преимущества: темпы монтажа возрастают на 30—40%, трудоемкость снижается в 1,8—2 раза. Наилучшие результаты получаются при тонких (до 1 мм) стыках, поскольку при этом снижается их деформатив-

ность. Число мостов, изготовленных с применением клеевой технологии, приближается к 100, в том числе это мосты через такие крупные реки, как Днепр, Дон, Ока, Москва и др.

При соединении элементов железобетонных колонн путем стыкования арматурных стержней, замена сварки склеиванием обеспечивает высокую трещиностойкость, снижение металлоемкости и трудоемкости работ [80, 82]. Такие колонны внедряются при строительстве ряда промышленных зданий. Перспективно применение клеев для создания новых конструкций, например пространственных железобетонных конструкций. Сборные железобетонные сегментные элементы на эпоксидном клее применены для сложного криволинейного покрытия оперного театра в Сиднее (Австралия). Имеется опыт применения клеев в пространственных железобетонных конструкциях и в нашей стране [83].

Клеи используются также для усиления существующих железобетонных конструкций, подвергаемых действию перерезывающих и изгибающих сил, динамических импульсных нагрузок [80].

Широко применяется крепление закладных деталей в железобетоне с помощью эпоксидных клеев. Перспективно крепление с помощью клеев анкерных болтов в железобетонных полах для монтажа станков [84].

Известно применение клеев для повышения сцепления нового бетона со старым, причем прочность контакта превосходит прочность бетона. Для этих целей может применяться эпоксидный клей. Нанесение эпоксидного и некоторых других клеев на готовый бетонный элемент перед укладкой нового бетона обеспечивает равнопрочность соединения с монолитом. Способ используется при строительстве из монолитного железобетона, ремонте дорожных сооружений, элементов гидротехнических плотин и т. д.

Введение эпоксидных клеев в трещины железобетонных конструкций позволяет отказаться от полной замены таких конструкций, например при восстановительных работах в районе землетрясений.

Перспективно применение клеящих композиций для повышения прочности сцепления кирпичной кладки [85], что очень важно для сейсмических районов. Создается возможность монтажа здания с помощью легких и прочных кирпичных панелей подобно сборному железобетону. Наиболее перспективно использование полимер — цементных составов на основе различных полимерных водных дисперсий, при этом прочность сцепления возрастает в 2—8 раз по сравнению со сцеплением при использовании цементного раствора. Содержание полимера в отвердевшем растворе составляет всего 3%.

Для склеивания пластмассовых трубопроводов применяется перхлорвиниловый клей. Замена склеиванием эпоксидными клеями резьбовых соединений стальных трубопроводов горячего и холодного водоснабжения весьма экономична, требует меньше затрат и обеспечивает высокую долговечность.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В деревообрабатывающей промышленности клеи используют при изготовлении бакелизированной и водостойкой фанеры, фанерных плит и труб, древеснослоистых пластиков, древесностружечных и столярных плит и при изготовлении деревянной мебели [86].

Для склеивания ответственных изделий из древесных материалов применяются главным образом фенолоформальдегидные клеи холодного и горячего отверждения. Для соединений древесины, эксплуатирующихся в тяжелых температурно-влажностных условиях, используют не содержащие кислых отвердителей резорциновые клеи, например ФР-12.

В деревообрабатывающей промышленности преимущественно применяются клеи на основе карбамидоформальдегидных смол МФ-17, М-60, М-70 и др. Карбамидные смолы УКС и М-19-62 отверждаются быстрее, чем смола МФ-17, содержат меньше свободного формальдегида. Клеи на основе этих смол используют при фанеровании щитовых элементов, гнутоклееных деталей, массивной древесины, для создания шиповых соединений.

Клей на основе карбамидомеламинаформальдегидной смолы ММС позволяет получать соединения с повышенной водостойкостью (табл. 4.6). Прочность при скалывании этих соединений составляет 2,1—2,6 МПа в сухом состоянии и 2,6—2,8 МПа после выдержки в воде в течение 24 ч. Склеивание с применением токов высокой частоты позволяет получать на этом клее соединения древесины с высокой прочностью.

Помимо жидких карбамидоформальдегидных клеев могут использоваться также клеи из порошкообразных карбамидных смол, которые могут храниться длительное время. Недостатками порошкообразных карбамидных смол является их относительно высокая стоимость.

**Таблица 4.6. Прочность клеевых соединений древесины
при склеивании клеем на смоле ММС
с применением токов высокой частоты**

Вид древесины	Давление, МПа	Продолжи- тельность склеивания, с	Разрушающее напряжение, МПа*		
			в сухом состоянии	после выдержки	
				в холодной воде 24 ч	в кипящей воде 2 ч
Сосновая	0,5	10	8,5	6,0	5,0
Дубовая	1,9—1,5	15	13,5	13,0	10,0
Буковая	1,0	15	12,0	8,0	6,0
Березовая	0,5	10	11,0	6,5	4,5

* Во всех случаях образцы разрушались по древесине.

Для уменьшения жесткости клеевых швов применяют карбамидолатексные клеи, в состав которых входят дисперсии полиметилметакрилата, поливинилацетата, каучуковые латексы.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В АВТОМОБИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Клеи, применяемые в автомобилестроении, должны наноситься способом, приспособленным к режиму работы конвейера, длительно работать при воздействии ударных нагрузок и вибрации, а в некоторых случаях при действии ультрафиолетовых лучей, а иногда склеивать слегка загрязненные или промасленные поверхности.

В настоящее время в автомобилестроении применяется большое число клеев как для склеивания металлов, так и для приклеивания различных облицовочных материалов к элементам кузова [87]. Клеи для металлов применяют главным образом для склеивания неотделанных еще деталей кузова при соединении наружных облицовочных листов с усилительными элементами, например при приклеивании дуг капота двигателя и крышки багажника, склеивании подкосов жесткости в области дверей, крыши, боковых частей и др. Клеи для металлов применяют также при склеивании стыкового шва с отбортовкой кромок. В этих случаях наиболее рациональным является клеесварное соединение. Клей наносят шприц-пистолетом в кромку перегнутого листа [88].

Клеи используются также для приклеивания обивочных, уплотнительных, шумоизоляционных материалов, для крепления трафаретов и шаблонов, для изготовления моделей болванок и т. д. [89, 90]. Для этих целей применяют клеи на основе различных каучуков, главным образом хлоропренового и нитрильного, в виде растворов в органических растворителях.

Широкое распространение в автомобилестроении получили липкие ленты. Их используют при окраске кузова для защиты отверстий и резьб от попадания краски, для временного крепления деталей во время сборки автомобиля, при упаковке и консервации деталей.

Наиболее предпочтительными для соединения металлов в автомобилестроении являются поливинилхлоридные пластизольные клеи. Они высокоэластичны, имеют хорошие тиксотропные свойства, слой клея может иметь толщину до 8 мм. Этими клеями можно склеивать замасленные поверхности; прочность клеевых соединений при срезе достигает 15 МПа. Клеи отверждаются при 140—180 °С и способны работать в интервале температур от —40 до 120 °С и кратковременно до 230 °С. Примерами поливинилхлоридных пластизольных клеев являются отечественный клей ИПК-КС-2П [91] и зарубежный клей Терокал 3281-547 (фирмы «Teroson»).

Кроме пластизольных клеев для соединения усилительных дуг с капотом двигателя, крышкой багажника, дверями и т. п. могут применяться клеи на основе синтетических каучуков.

Широкое применение нашли модифицированные фенольные клеи для приклеивания тормозных накладок к тормозным колодкам. Отверждение их проводят при 155°C и давлении 7 МПа в течение 12 мин в прессе, окончательное отверждение осуществляют при 150°C в течение 11 ч [92]. Эффективен новый клей ВК-38 для приклеивания фрикционных накладок, обладающий высокой термостойкостью (до 400°C) [93]. Клей можно использовать для соединения отдельных элементов двигателя внутреннего сгорания и изготовления головок блоков цилиндров вместо производства цельной конструкции методом литья.

При установке ветровых и задних стекол за рубежом используется предварительно формованная лента на основе бутилкаучука, сохраняющая липкость в течение длительного времени и прилипающая и к окантовке, и к стеклу. Опрессовку проводят под давлением 0,27 МПа в течение 30 с [92].

Очень широкое применение в автомобилестроении находят анаэробные композиции. Наиболее важная область применения — стопорение резьбовых крепежных деталей, таких как шпилька, винты и болты крепления вспомогательного оборудования, гайки фланцевых соединений, гайки тяг, кузовные болты, шатунные болты, винты крепления поддонов и крышек, винты и гайки электрооборудования, болты крепления поршневых пальцев, винты крепления защитных козырьков и зеркал, болты амортизаторов и др. В СССР анаэробные составы выпускают под марками Анатерм и Унигерм, в США и других странах под марками Локтайт и др.

В качестве клея при изготовлении стеклотекстолитовых корпусов легковых автомобилей применяют композиции на основе полиэфиров и других полимеров. Клей, используемый при сборке корпуса, должен быть пригоден и для горячего склеивания, и для склеивания без нагревания. В состав композиций вводят асбестовый наполнитель [94].

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В СУДОСТРОЕНИИ

В судостроительной промышленности клеи используют для склеивания деталей внутреннего оборудования из металлов, стеклопластиков, древесины, пластмасс, для приклеивания резиновых деталей, монтажа проводов, контровки резьбовых соединений и т. д. Клеевые соединения применяют и для склеивания корпусов мелких судов и судов среднего тоннажа, изготовленных из стеклопластиков [95].

В судостроении используют фенолополивинилацетальные клеи БФ-2, БФ-4, ВС-10Т, полиуретановый клей ПУ-2, эпоксидные клеи горячего отверждения, эпоксидные клеи, отверждаемые без нагревания (Д-6 и др.), модифицированные эпоксидные клеи (К-300-61, К-153), цианакрилатный клей циакрин ЭО.

Для ремонта металлических и стеклопластиковых судов, а также для подводного склеивания применяют эпоксидный клей

УП-1-177 [97]. Клей отличается повышенной жизнеспособностью, им можно склеивать при температуре 5°C и выше на воздухе и под водой сухие или увлажненные поверхности металлов, стеклопластиков, древесины. Прочность при отрыве соединений стали-3 при склеивании под водой составляет 12 МПа, прочность при сдвиге соединений стеклопластика 10—11 МПа. Для соединений анодированного алюминиевого сплава при склеивании на воздухе сухих поверхностей прочность при отрыве составляет 24 МПа, при нанесении клея на влажную поверхность и склеивании на воздухе — 21 МПа, при подводном склеивании — 19 МПа.

Водостойкий конструкционный клей ВАК также способен отверждаться при повышенной влажности воздуха, под водой, кроме того, им можно склеивать необезжиренные поверхности. Клей готовят перед употреблением смешением 100 масс. ч. основы, 10 масс. ч. продукта АТЖ, 6—8 масс. ч. перекиси бензоила (или ее 50%-ного раствора в дибутилфталате) и 0,5—1,0 масс. ч. диметиланилина. Жизнеспособность клея составляет 1—3 ч. Склеивание производят при $5\text{--}60^{\circ}\text{C}$ и давлении 0,02 МПа, расход клея $0,5\text{ кг/м}^2$. Прочность при сдвиге соединений стали-3 при склеивании под водой через 10 сут достигает 16 МПа, соединений стали со стеклопластиком при склеивании на воздухе — 30 МПа [98].

Влажные поверхности или поверхности, покрытые инеем, склеивают вспенивающимся полиуретановым клеем КИП-Д [98], предназначенным для крепления теплозвукоизоляции, в частности пенопласта ПВХ-1. Клей негорюч, малотоксичен, имеет низкую плотность (менее 400 кг/м^3), отверждается за 15—20 ч при $10\text{--}35^{\circ}\text{C}$ и за 36—40 ч при температуре от -10 до $+10^{\circ}\text{C}$. Клей готовят перед употреблением из основы и катализатора — трис(диметиламинометил)фенола. При этом или одну из поверхностей смачивают 10%-ным водным раствором катализатора, затем наносят клеевую основу, через 10—15 мин клей вспенивается и поверхности соединяют, или катализатор вводят непосредственно в основу; жизнеспособность клея при этом уменьшается (менее 6 ч). При испытании соединений стали с пенопластом ПВХ-1 разрушение происходит по пенопласту, прочность при отрыве соединений стали-3 составляет 12 МПа [98].

Для контровки (стопорения) резьбовых соединений в последнее время в судостроении начали применять анаэробные материалы, герметичные в морской воде и стойкие к топливам, маслам и грибкам [101]. При склеивании керамики, пластика и кадмированной или оцинкованной стали, а также при температурах ниже 15°C склеиваемые поверхности обрабатывают активатором КВ (раствор диметиланилина и каптакса). Жизнеспособность анаэробной композиции с активатором сокращается с 12 до 6 мес., прочность при сдвиге возрастает для стали до 8,0—10,0 МПа.

Для монтажа проводов, электрожгутов и других деталей в судостроении применяется клей-мастика ЛН, с помощью которой можно выполнять и демонтаж. Мастика представляет собой компо-

зицию, которую готовят на месте потребления из 3 масс. ч. наирита (20%-ный раствор в дихлорэтано), 1 масс. ч. клея лейконат и 1,2 масс. ч. диоксида титана. Отверждение мастики происходит за 48 ч при $25 \pm 10^\circ\text{C}$ или 8 ч при $65 \pm 5^\circ\text{C}$ [95].

В конструкциях судов с металлическим корпусом применяют клеесварные и клеемеханические соединения для крепления к корпусным конструкциям скоб, угольников, фланцев, стаканов и др. Клеемеханические соединения применяют для крепления металлических надстроек и рубок к основному металлическому корпусу. Клеевые соединения используют для обклейки деревянного корпуса судна стеклопластиком. В судах с корпусом из стеклопластика используют клеевые и клеемеханические соединения для присоединения деталей насыщения к судовым корпусным конструкциям [99, 100].

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИНСТРУМЕНТА

В современном машиностроении все шире применяются трудно обрабатываемые высокопрочные и жаропрочные металлы и сплавы. Для этих материалов требуется специальный режущий инструмент — с повышенными твердостью и износостойкостью режущей части. Для этих целей используются твердые сплавы, быстрорежущие стали, а также синтетические сверхтвердые материалы, такие как эльбор и др. [92, 102]. В настоящее время в инструментальном производстве начинают применяться инструменты с режущими частями из синтетических сверхтвердых материалов.

Склеивание обеспечивает значительную экономию материалов за счет многократного использования корпусов инструментов. При замене сварки склеиванием расход быстрорежущих сталей уменьшается на 60—85% [103]. Важным преимуществом клеевых соединений является увеличенная в десятки раз по сравнению с механическим креплением и пайкой жесткость соединений, обеспечивающая высокие показатели демпфирующих свойств, что способствует снижению шероховатости обрабатываемой режущим инструментом поверхности [104]. Для многих видов инструмента могут успешно применяться клеи, обеспечивающие разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений при 20°C 16—20 МПа и при 250°C — 5—8 МПа. Для некоторых видов инструмента (резцы некоторых типов, пушечные, спиральные, кольцевые сверла, зенкеры и др.), а также при склеивании алмазных инструментов необходимо, чтобы клей выдерживал температуры, достигающие 700°C .

Клеи для инструмента должны выдерживать ударные нагрузки и вибрацию в процессе механической обработки. Ударная вязкость при сдвиге должна быть в пределах 14—18 кДж/м². Кроме того, клеи должны быть стойкими к действию смазочно-охлаждающих жидкостей, иметь удельное поверхностное электрическое сопротивление не менее 2 МОм, клеевой шов не должен препятствовать отводу тепла от рабочей части инструмента.

При склеивании инструмента находят применение клеи ТКЛ-75, ТКМ-75, ВК-28, ВК-20 и др. [92, 93]. Клей ТКЛ-75 можно применять для изготовления протяжек расточных резцов, абразивного и вспомогательного инструмента, работающего при температурах до 200 °С. Клей ТКМ-75 рекомендован для склеивания протяжек, разверток, сверл, метчиков, резцов, фрез, шарошек, долбиков, калибров-пробок и калибров-скоб. Инструмент, изготовленный с применением этого клея, может работать при температурах до 250 °С. Клей ТКС-75 применяется для изготовления того же инструмента, что и клей ТКМ-75, однако он способен работать при температурах до 300 °С.

Клей ВК-28 по сравнению с остальными инструментальными клеями имеет консистенцию более удобную для нанесения на склеиваемые поверхности и заливки в малые зазоры и обеспечивает высокую прочность клеевых соединений при 250 °С [105, 106]. Клей рекомендуется для склеивания монолитного инструмента из твердых сплавов со стальными хвостовиками, разверток, метчиков, резцов, калибров и т. д. Склеенный инструмент работает при температурах до 300 °С.

Клей ВК-20 является одним из наиболее термостойких инструментальных клеев. Кратковременно клеевые соединения работают при 700 °С. Для работы при температурах 500—600 °С можно применять клей ВК-18. Использование этого клея увеличивает стойкость инструмента в 1,5—4 раза [107].

В последнее время разработаны новые клеи, в частности клей ВК-42И. Прочностные характеристики соединений на этом клее при 250—350 °С превосходят аналогичные характеристики других клеев [108].

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ

Современные полимерные клеи применяются как в локомотивном хозяйстве — ремонт букс, тяговых электродвигателей, двигателей внутреннего сгорания, так и в строительстве пассажирских и грузовых вагонов для склеивания обшивки и внутреннего оборудования, соединения деталей системы водоснабжения, приклеивания рулонной и листовой кровли, а также в устройствах пути и инженерных сооружений.

Применяются клеи и в устройствах связи, сигнализации и энергоснабжения [109—113]. Для тяжелонагруженных конструкций — клееболтовые изолирующие стыки, крестовины стрелочных переводов и др. — вместо эпоксидных клеев типа К-153 предложено применять пленочные клеи, например ВК-24С, что обеспечивает равномерную толщину клеевой прослойки, значительно ускоряет сборку соединений и улучшает условия труда [112].

Клеящие составы на основе эпоксидов и полиэфиров могут быть использованы при ремонте тяговых электродвигателей элект-

роаппаратуры современных электровозов, позволяя повысить второе срок службы изоляции электродвигателей.

Поврежденные блоки цилиндров дизеля восстанавливают путем заклейки дефектных мест эпоксидной композицией, благодаря чему срок службы блоков значительно увеличивается.

Для склеивания деревянных деталей используют фенолоформальдегидные и карбамидные клеи горячего и холодного отверждения. Внутренние двери вагонов изготовляют из деревянных клееных щитов или столярных плит, соединяемых клеями холодного отверждения типа КБ-3 и др. Расход клея составляет 200—300 г/м².

При отделке пассажирских вагонов металлизированной фанерой для склеивания используют модифицированные фенолокаучуковые клеи или клеи типа БФ. Для перегородок, полов, дверей пассажирских вагонов взамен деревянных или фанерных щитов можно применять клееные трехслойные панели со средним слоем из сотопластов, представляющих собой ячейки из бумаги или ткани, пропитанной синтетической смолой. Для склеивания применяют модифицированные эпоксидные, полиуретановые и фенолоформальдегидные клеи.

При ремонте внутреннего оборудования вагонов также используют синтетические клеи. Деревянные детали дверей, оконных рам, диванов восстанавливают накладками из древесины той же породы путем приклеивания их фенолоформальдегидными и карбамидными клеями.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ТЕХНИКИ

Современные клеи используются в приборостроении, радиоэлектронике, тензометрии, металлургической промышленности и других отраслях народного хозяйства. Клеевые соединения, применяемые при изготовлении приборов, должны обладать высокой прочностью, размерной стабильностью, хорошей герметичностью и в ряде случаев высокой теплостойкостью. Клеи должны склеивать металлы, кварц, стекло, керамику и другие неметаллические материалы, выдерживать одновременное воздействие вакуума и повышенной температуры, склеивать материалы с различными термическими коэффициентами линейного расширения, не выделять газообразных продуктов в процессе работы при высоких температурах и в вакууме.

В приборостроении применяют магнитопроводы, которые изготавливают путем склеивания в пакет пластин из магнитных материалов. Для изготовления магнитопроводов применяют клеи БФ-2, БФ-4 и БФР-2.

Нашли применение эпоксидно-кремнийорганические клеи на основе смолы Т-111 с различными отвердителями. Клей К-400 работает при температурах до 320 °С. Приборы, изготовленные с применением этого клея, сохраняют вакуум в течение 30 мес. [114].

Эпоксидно-кремнийорганические клеи применяют также для соединения постоянных магнитов с валом в конструкциях роторов электродвигателей и для других целей [115].

Для склеивания корпусов электровакуумных приборов применяют герметик У-2-28. Приборы, изготовленные с его применением, способны работать при температуре 250 °С и сохранять вакуум в течение года.

В приборостроении находят применение также алюмофосфатные и алюмохромфосфатные клеи для крепления витков рамочных сеток в приемоусилительных лампах, в газоразрядных приборах для крепления деталей узла поджига, для склеивания внутренних деталей электровакуумных приборов, для крепления проволоки различного диаметра к металлам и диэлектрикам. Клеевые соединения способны работать в интервале температур от —60 до 1400 °С. При работе клеи не выделяют токсичных летучих продуктов [116].

В производстве специальных приборов для соединения деталей из пластмасс с алюминиевыми частями прибора, а также при изготовлении счетно-решающих устройств применяется цианакрилатный клей. Клей Эластосил 1102 применяется при изготовлении искровых камер специальных счетчиков. Использование клеев этого типа позволяет склеивать материалы с разными термическими коэффициентами линейного расширения и обеспечивает высокое светопропускание при 210—800 мкм [117].

Алюмофосфатный клей применяется также для склеивания внутренних деталей в электровакуумных приборах [118]. Его используют для крепления проволоки различного диаметра к металлам и диэлектрикам, для склеивания металлических пластин (из молибдена, вольфрама, тактала) с диэлектриками и пр. Склеенные узлы после термообработки дополнительно прогревают в вакууме при 700—1000 °С с целью удаления газообразных продуктов и паров воды. Алюмофосфатный клей обеспечивает надежное крепление деталей в приборах, в которых длительное время сохраняется вакуум $0,13 \cdot 10^{-6}$ — $0,13 \cdot 10^{-8}$ кПа.

Алюмохромофосфатный клей ВК-21К применяется для приклеивания износостойких контактных наконечников из монокристаллов корунда или корундовой керамики к пьезоэлементам преобразователей акустических импедансных дефектоскопов [119].

При изготовлении электровакуумных приборов применяют галлиевые пасты, которые позволяют получить герметичные швы при соединении однородных и разнородных (керамика+ковар) материалов. Клеевые соединения сохраняют прочность, электропроводность и другие свойства при температурах от —160 до 800—900 °С [120].

Клеи нашли широкое применение в производстве радиоэлектронной аппаратуры. Токопроводящие клеи используются для сборки интегральных схем и для других целей [121]. В микроэлементных схемах используют галлиевые пасты [122].

✓ Клеи применяют при ремонте трубчатых предохранителей для склеивания металлических колпачков со стеклянными или фарфоровыми трубками [123]. Для склеивания со стеклянными трубками применяют клей, состоящий из 20% (масс.) оксида меди, 20% наждачного порошка и 60% жидкого стекла. Наждачный порошок и оксид меди засыпают в жидкое стекло и растирают до получения однородной массы. После склеивания детали высушивают в течение 2 ч при 100 °С с последующей выдержкой при 20 °С в течение 12 ч. Клеевое соединение выдерживает температуру до 400 °С. Для склеивания металлических колпачков с фарфоровыми трубками применяют клей, состоящий из равных количеств бакелитового лака и наждачного порошка. Склеивание проводят при 140—150 °С в течение 2 ч с последующим медленным охлаждением.

Клеи, применяемые в тензометрии, должны обладать высокими электроизоляционными показателями как при комнатной, так и при повышенной температурах, хорошей адгезией к детали и тензочувствительной решетке, достаточной прочностью и пластичностью, влагостойкостью, не вызывать коррозии склеиваемых материалов [124]. Для приклеивания тензорезисторов применяют различные клеи на основе органических и неорганических полимеров.

Для приклеивания высокотемпературных тензорезисторов используют кремнийорганические клеи, а также неорганические цементы на основе фосфатов или жаростойких оксидов (для крепления безосновных тензорезисторов или тензорезисторов на временной основе). Для приклеивания тензорезисторов применяют также алюмохромфосфатные клеи ВК-21К и ВК-21Т.

Для приклеивания высокотемпературных пленочных термпар для термометрии элементов ГТД применяют фосфатные цементы [125]. Цементы рекомендуются для использования при температурах до 1200 °С.

В металлургической промышленности нашли применение термостойкие фосфатные клеи для кладки огнеупорных кирпичей внутренней облицовки обжиговых печей. В частности, для этих целей применяют огнеупорный фосфатный клей, состоящий из 40—45% шамотного порошка, 20—25% огнеупорной глины, 33—35% алюмофосфатного связующего и 6—8% воды. Разрушающее напряжение клеевого соединения при сдвиге составляет 4,5—5,0 МПа, термостойкость 1650—1700 °С. Применение клея при футеровке керамических печей, работающих при температуре до 1300 °С, позволило значительно повысить их эксплуатационную прочность и надежность.

✓ При изготовлении нефтепромыслового оборудования с помощью эпоксидных клеев может быть выполнено восстановление и ремонт нефтяных емкостей, трубопроводов, насосного и силового оборудования, а также осуществлена герметизация резьбовых, фланцевых и сварных соединений в гидро- и пневмосистемах [126, 127].

Различные композиции на основе эпоксидов весьма перспективны для склеивания изоляторов наружного исполнения [128]. Для склеивания различных деталей электрических машин рекомендуются эпоксидно-кремнийорганические клеевые композиции холодного отверждения К-300-61 и К-400 [129].

Эпоксидные клеи предложены для склеивания статорного железа в электрических машинах [130].

Для склеивания токопроводящих элементов с электроизоляционной оболочкой и стеклопластика предложен токопроводящий эпоксидный клей КТП-1 [131].

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М., Химия, 1971. 256 с.
2. Фрейдин А. С. — В кн.: Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978, с. 33—55.
3. Фрейдин А. С., Вуба К. Т. — Вестн. машиностр., 1978, № 6, с. 41—46.
4. Технология изготовления клеевых конструкций. Пер. с англ./Под ред. Д. А. Кардашова. М., Мир, 1975. 445 с.
5. Михальский А. И. — Успехи химии, 1970, т. 39, № 11, с. 2050—2069.
6. Bodnar M. J., Wegman R. F. — SAMPE Journal, 1969, v. 5, № 5, p. 51—59.
7. Serafini T. T., Krenig J. L. Cryogenic Properties of Polymers. New York, M. Dekker, 1968. 302 p.
8. Cagle C. Handbook of Adhesives Bonding. New York, McGraw-Hill Book Co., 1973, 754 p.
9. Хрулев В. М. Долговечность клеевых соединений древесины. М., Гослегбумиздат, 1962. 159 с.
10. Фрейдин А. С. и др. — Пласт. массы, 1968, № 3, с. 19.
11. Ясовский С. Р., Фрейдин А. С. — Зав. лаб., 1968, т. 34, № 4, с. 18; Зигерн-Корн В. Н., Ясовский С. Р., Фрейдин А. С. — В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП, 1968, с. 89.
12. Хрулев В. М. — В кн.: Клеи и клеевые соединения. М., МДНТП, 1967, с. 100.
13. Brockman W. — Adhäsion, 1973, Bd. 17, № 3, S. 72; Späth W. — Adhäsion, 1973, Bd. 17, № 4, S. 114.
14. Хрулев В. М. Прочность клеевых соединений. М., Стройиздат, 1973. 81 с.; в кн.: Синтез феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, ТПИ, 1971, с. 78.
15. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. 3-е изд. М., Химия, 1976. 503 с.
16. Карасев В. М., Богданов Л. И., Карасев М. В. — Пласт. массы, 1977, № 10, с. 70—71.
17. Фрейдин А. С. — В кн.: Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978, с. 121—125.
18. Раяцкас В. Л., Пекарскас В. П. — В кн.: Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, ТПИ, 1974, с. 72.
19. Ермолов С. Б., Потапов Ю. Н. — Механ. полимер., 1974, № 4, с. 746—749.
20. Паркишян Х. Р. — В кн.: Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978, с. 99—107.
21. Кардашов Д. А. — Вестн. машиностр., 1978, № 5, с. 50—53.
22. SAMPE Quart., 1973, v. 5, № 1, p. 1—9.
23. Iron Age, 1970, v. 206, № 17, p. 27.
24. Design Eng., 1970, v. 15, № 11, p. 61—63.
25. Anderson W. E. — Intern. Met. Rev., 1972, v. 17, № 12, p. 92—99.
26. Берсудский В. Е., Крысин В. Н., Лесных С. И. Технология изготовления со-
товых авиационных конструкций. 2-е изд. М., Машиностроение, 1975. 295 с.
27. Iron Age, 1971, v. 207, № 9, p. 28—30.

28. *Barfield N.* — *Aircraft Eng.*, 1970, v. 42, № 42, № 6, p. 8—11.
29. *Brit. Plast.*, 1969, v. 42, № 12, p. 11—12.
30. *Epstein G.* — *Adhes. Age*, 1973, v. 16, № 6, p. 8—12.
31. *Kantner R., Lutvak S.* — *Adhes. Age*, 1969, v. 12, № 11, p. 24—32.
32. *Сиротинский Б. С.* Прочность и долговечность авиационных конструкций. Киев, Ин-т инженеров гражд. авиации, 1965, вып. II, с. 128.
33. *Dastin S. J., Lubin G.* — *Adhes. Age*, 1971, v. 14, № 6, p. 28.
34. *Moore J. W., Sturgeon D. L.* — *Composites*, 1973, v. 4, № 1, p. 34.
35. *Composites*, 1971, v. 2, № 4, p. 242—245.
36. *Althof W., Müller J.* — *Techn. Rundschau*, 1972, Bd. 54, S. 61—63.
37. А. с. 320413 (СССР).
38. *Шавырин В. Н., Андреев Н. Х., Ицкович А. А.* Клеемеханические соединения в технике. М., Машиностроение, 1968. 231 с.
39. *Kizer J. A., Grosko J. J.* — *Appl. Polymer Symp.*, 1972, № 19, p. 353.
40. *Fields D.* — *Adhes. Age*, 1973, v. 16, № 9, p. 11.
41. *Iron Age*, 1970, v. 206, № 4, p. 9.
42. *Interavia*, 1968, № 7318, p. 24.
43. *Olevith A.* — *SAMPE Quart.*, 1973, v. 4, № 24, p. 61.
44. *Aerospace Intern.*, 1971, № 1, p. 11.
45. *Roger D. B.* — *SAMPE Quart.*, 1973, v. 4, № 1, p. 37—41.
46. *Adhes. Age*, 1959, v. 2, № 3, p. 32.
47. *Перри Г. А.* Склеивание армированных пластиков. Пер. с англ. М., Судпромгиз, 1962. 256 с.
48. *Suter C. A.* — *C. A.*, 1972, v. 77, № 16, p. 49.
49. Пат. 3649408 (США).
50. *Aviation Week a. Space Technology*, 1971, v. 94, № 29, p. 49.
51. *Clenve D. van* — *Prod. Eng.*, 1970, v. 41, № 15, p. 70.
52. Пат. 3625739 (США).
53. *Adhes. Age*, 1972, v. 15, № 7, p. 27—29.
54. *Huber H. F., Stroble H. G.* — *Adhes. Age*, 1967, v. 10, № 11, p. 28; *Müller R.* — *Oberfläche Surface*, 1970, Bd. 11, № 10, S. 279; *Würtinger H.* — *Kunststoff-Berater*, 1972, Bd. 18, № 7, S. 562.
55. *Кейгл Ч.* Клеевые соединения. Пер. с англ./Под ред. Д. А. Кардашова. М., Мир, 1971. 295 с.
56. *Epstein G.* — *Adhes. Age*, 1972, v. 15, № 7, p. 27.
57. *Robertson A. C., Brown E. L.* — *Adhes. Age*, 1968, v. 11, № 12, p. 26—31.
58. *Adhes. Age*, 1970, v. 13, № 4, p. 35—36.
59. *Plast. World*, 1969, v. 27, № 7, p. 13—1^o.
60. *Adhes. Age*, 1972, v. 15, № 7, p. 27.
61. *Spencer R. W.* — In: *Processing for Adhesives Bonded Structures*. New York, J. Wiley, 1972, p. 29.
62. *Kalfayan S. H., Silver R. H.* — *J. Spacecraft a. Rockets*, 1970, v. 7, № 5, p. 634—639.
63. *Майорова Э. А., Барт В. Е.* — В кн.: Новые полимерные материалы, их переработка и применение в машиностроении. М., НТО «Машпром», 1972, с. 187.
64. *Герасимов А. Д., Майорова Э. А., Чуринов И. Н.* — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1973, с. 140—145.
65. *Барт В. Е., Кудишина Т. Г.* — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1976, с. 119—124.
66. *Маслов А. Н., Мотовилин Г. В.* — В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 104—106.
67. *Шапалина А. Н.* — *Машиностроитель*, 1967, № 12, с. 29—31.
68. *Кардашов Д. А.* — В кн.: Химизация машиностроения. М., НИИМАШ, 1965, с. 11—14.
69. *Кардашов Д. А.* Строительные и дорожные машины, 1967, № 3, с. 36—38.
70. *Шальман Ю. И., Мотовилин Г. В., Бляхман Е. М.* — В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол и материалов на их основе. Л., ЛДНТП, 1969. Ч. II, с. 31—34.

71. Фрейдлин А. С.—В кн.: Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978, с. 74—81; Указания по склеиванию строительных конструкций с применением пластмасс, алюминия и асбестоцемента/Под ред. А. Б. Губенко. М., Стройиздат, 1965. 117 с.
72. Руководство по индустриальному изготовлению деревянных клееных конструкций для строительства. М., Стройиздат, 1975. 61 с.
73. Вубакием, Турусов Р. А., Фрейдлин А. С.—Труды ЦНИИСК, 1972, вып. 24, с. 86.
74. Вуба К. Т.—Труды ЦНИИСК, 1975, вып. 53, с. 64—71.
75. Гриб А. Е. и др.—В кн.: Феноло-формальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, ТПИ, 1974, с. 85.
76. Кийслер К. Р. и др.—В кн.: Совершенствование технологии и техники производства клееных деревянных конструкций. Л., ЛДНТП, 1975, с. 40—44.
77. Губенко А. Б. Строительные конструкции с применением пластмасс. М., Стройиздат, 1970. 423 с.; Основы технологии полимерных строительных материалов/Под ред. В. М. Хрулева. Минск, Высшая школа, 1975. 303 с.
78. Годило П. В. и др.—Пласт. массы, 1976, № 3, с. 24—26.
79. Серегин И. П.—В кн.: Склеивание бетона в сооружениях. Новосибирск, Новосибирское обл. правление НТО стройиндустрии, 1971, с. 113.
80. Микульский В. Г., Козлов В. В. Склеивание бетона. М., Стройиздат, 1975. 240 с.
81. Саканский Ю. Н.—В кн.: Склеивание бетона в сооружениях. Новосибирск, Новосибирское обл. правление НТО стройиндустрии, 1971, с. 45.
82. Микульский В. Г., Матков М. Г. Применение эпоксидных составов в бетонных и железобетонных конструкциях. М., ЦНИИС Госстроя СССР, 1969.
83. Александрян Э. П.—В кн.: Склеивание бетона в сооружениях. Новосибирск, Новосибирское обл. правление НТО стройиндустрии, 1971, с. 93—96.
84. Инструкция по креплению технологического оборудования фундаментов болтами (СН 471—76). М., Стройиздат, 1975. 34 с.
85. Поляков С. В., Коноводченко В. И., Фрейдлин А. С. и др.—Жилищн. стр-во, 1975, № 5, с. 16—19.
86. Темкина Р. З. Технология синтетических смол и клеев. М., Лесная промышленность, 1965. 191 с.
87. Наумова Б. С., Петрова А. П., Самсонова Т. П. и др.—Автомоб. пром., 1977, № 5, с. 14—16.
88. Петрова А. П.—В кн.: Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978, с. 81—84.
89. Михалев И. И., Вол Ц. М., Чижикова Л. А.—Вестн. машиностр., 1960, № 5, с. 40—42.
90. Вол Ц. М., Михалев И. И.—Автомоб. трансп., 1959, № 4, с. 24—25.
91. Сборник технических условий по клеям/Под ред. Д. А. Кардашова. Л., Химия, 1974. 464 с.
92. Петрова А. П. Термостойкие клеи. М., Химия, 1978. 199 с.
93. Вахлаков О. П., Петрова А. П., Каминский Г. Г.—Вестн. машиностр., 1978, № 5, с. 79—80.
94. Adhes. Age, 1959, v. 2, № 3, p. 32—37.
95. Черняк К. И. Неметаллические материалы в судовой электро- и радиотехнической аппаратуре. Справочник. 2-е изд. Л., Судостроение, 1970. 559 с.
96. Справочник по пластическим массам/Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. 2-е изд. М., Химия, 1975. Т. 1, с. 296—299.
97. Оробченко Е. В.—В кн.: Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. Л., ЛДНТП, 1974. Ч. I, с. 50.
98. Веселовский Р. А. и др.—В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 65, 67.
99. Кардашов Д. А.—Технол. судостр., 1968, № 8, с. 11—13.
100. Брант А. А.—Там же, с. 3—5.
101. Розов Н. А., Маковецкая Т. Л., Бабич Т. С., Кулик Т. А.—В кн.: Клеи, склеивание металлов и пластмасс. Л., ЛДНТП, 1979, с. 57—61.
102. Петрова А. П.—В кн.: Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978, с. 85—86.

103. Петрова А. П., Коротков Ю. В. Основные технологические и организационные рекомендации по применению клеев для склеивания инструментов. М., ВИМИ, 1975. 76 с.
104. Довиденас В. И. — Изобретатель и рационализатор, 1973, № 2, с. 14—16.
105. Петрова А. П. Информ. лист. № 75—0084, МИМИ, 1975.
106. Петрова А. П., Рогов Н. С., Мехницкий А. В. — Вестн. машиностр., 1975, № 6, с. 72—73.
107. Петрова А. П., Лурье М. Г., Шелковникова М. В. — Вестн. машиностр., 1976, № 11, с. 71—72; Котков Е. К., Вирякин А. И., Ягунов М. А. — Вестн. машиностр., 1978, № 6, с. 81—87.
108. Петрова А. П., Рогов Н. С. — В кн.: Клеи, склеивание металлов и пластмасс. Л., ЛДНТП, 1979, с. 76—80.
109. Хрулев В. М. Синтетические клеи в железнодорожной технике. М., Транспорт, 1965. 151 с.
110. Рубенчик С. А. Клеи для металлов и их применение в конструкциях железнодорожного транспорта. М., Транспорт, 1969. 36 с.
111. Донских В. И., Рубенчик С. А. — Вестн. машиностр., 1978, № 6, с. 69—70.
112. Донских В. И., Рубенчик С. А., Колосова Л. Я. — В кн.: Клеи, склеивание металлов и пластмасс. Л., ЛДНТП, 1979, с. 69—76.
113. Рубенчик С. А., Донских В. И., Борисова Г. А. — В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1976, с. 113—119.
114. Обуховская О. Ф. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП, 1970. Ч. II, с. 81—84.
115. Янко Д. И., Васильева И. А. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. II, с. 40—44.
116. Лукьянова Э. Е., Оганезов Р. Х. — Обмен опытом в радиопром., 1973, № 7, с. 17.
117. Северный В. В. и др. — Приборы и техника эксперимента, 1972, № 3, с. 176—179.
118. Обуховская О. Ф. — Машиностроитель, 1967, № 12, с. 19—20.
119. Ланге Ю. В. и др. — Дефектоскопия, 1976, № 1, с. 141.
120. Андреева Л. И. и др. — В кн.: Научные проблемы соединения материалов галлиевыми пастами. М., НТО «Машпром», 1972, с. 66—69.
121. Базарова Ф. Ф., Колесова Л. С. Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры. М., Энергия, 1975. 112 с.
122. Goodykoonts J. R. e. a. — In: Advances in Electronic Circuit Packaging. New York, Plenum Press, 1964, p. 295—319.
123. Рязанов К. Б., Толманский И. С. Радиотехнические электроизоляционные материалы. М., Энергия, 1967. 32 с.
124. Клокова Н. П., Волчек А. В. Тензодатчики. М., ОНТИ ЦАГИ, 1973, № 401. 220 с.
125. Ведь В. Е. и др. — В кн.: Применение неорганических адгезивов и вяжущих в технике. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1975, с. 32.
126. Кершенбаум Я. М., Протасов В. Н. Восстановление нефтепромыслового оборудования клеевыми соединениями. М., Недра, 1970. 112 с.
127. Протасов В. Н., Кершенбаум Я. М., Апашев В. И. Крепление клеевых соединений при сооружении и ремонте технологических трубопроводов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 44 с.
128. Лимасов А. И. и др. — В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол и материалов на их основе. Л., ЛДНТП, 1969. Ч. II, с. 3.
129. Янко Д. И., Васильева И. А. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. II, с. 40.
130. Федорова В. В., Лыков Т. А. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. II, с. 44.
131. Апарцева Е. Л. и др. — В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Л., ЛДНТП, 1971. Ч. II, с. 36—37.

Адипрен L 138
 Анатерм 174, 275
 Аральдит 70, 82, 207
 AV-103 72, 73
 AV-121 72, 73
 AV-123B 72, 73
 AV-124 72, 73
 AV-137 72, 73
 AW-106 72, 73
 AW-112 72, 73
 AY-101 72, 73
 AY-103 72, 73
 AZ-15 82
 Арон-Альфа 173
 АСФ-3 150
 Аэродукс 126
 Аэролит 130

БОВ 70
 БФ-2 117—119, 200, 204, 205, 208, 209, 212,
 231, 232, 236, 239, 275, 279
 БФ-4 117—119, 275, 279
 БФР-2 117—119, 232, 279
 БФР-4 117—119
 БЭН-20 40
 БЭН-20П 87
 БЭН-50 40
 БЭН-50П 87
 БЭН-85П 87

В-52 151
 В-144 151
 ВАК 276
 ВЗ1-Ф9 106, 107, 151, 234, 235
 ВИАМ Б-3 106, 107, 226, 231, 236, 239
 ВИАМ Ф-9 106, 107, 121
 Вискит У-2-28 146, 236, 240, 241, 280
 Вилад 11К 134, 136
 Виникс 164
 ВК-1 97, 98, 219, 220, 222
 ВК-1М 97, 98, 220
 ВК-1МС 97, 98, 220, 264
 ВК-3 108—111, 113, 114, 218, 240
 ВК-4 108—111, 114, 115
 ВК-4-18Б 241
 ВК-5 132—134, 136, 222, 231
 ВК-8 121—123
 ВК-9 61—69, 99, 100, 231
 ВК-10 164
 ВК-11 134, 136
 ВК-13 108—112, 115, 212, 240
 ВК-13М 108—113, 115
 ВК-14 235
 ВК-15 140, 142, 144
 ВК-15М 140, 142, 144, 240, 241
 ВК-16 164
 ВК-17 87
 ВК-18 121—124, 278

ВК-18М 121—123
 ВК-20 133—137, 278
 ВК-20М 133—137
 ВК-21К 150, 151, 280, 281
 ВК-21Т 150, 151, 281
 ВК-22 140, 141, 143, 145
 ВК-24 83—86, 206—208, 211; 232
 ВК-24М 83—86
 ВК-24С 278
 ВК-25 99, 100
 ВК-28 278
 ВК-29 86
 ВК-31 83—86, 206, 211, 232, 238
 ВК-32-ЭМ 74, 76, 77, 97, 206
 ВК-32-2 108, 240
 ВК-32-200 108—114, 206, 231, 233
 ВК-36 84
 ВК-37 99, 100, 222
 ВК-38 275
 ВК-40 83—86, 218
 ВК-41 83—86, 238
 ВК-42И 278
 ВКВ-1Т 94, 95
 ВКВ-2 94, 95
 ВКР-7 187, 241
 ВКР-15 188, 242
 ВКР-16 188
 ВКР-17 188
 ВКТ-2 140—144, 240
 ВКТ-3 140—144, 240
 ВН-76/13 141
 ВС-10М 121
 ВС-10Т 117—121, 206, 275
 ВС-10ТМ 121, 234, 235
 ВС-350 117—119
 ВТ-200 70

ГИПК-61 168, 169
 Д-2 74, 76
 Д-6 60, 63, 70, 275
 Д-9 60, 63, 70
 Д-10 60, 63
 Д-22 78, 79, 80
 Д-23 78, 79, 80
 Д-54 78—80
 Десмодур R 138
 Доу Корнинг 145
 ДТ-1 125, 126
 ДТ-3 125, 126

Е-Сольдер 3212 97

Имидайт 850 179, 268
 ИП-9 141
 ИПК-КС-2П 274
 ИРП-1268 185
 Истмэн 910 173

К-4С 97, 220, 264
 К-8 96
 К-12а 96
 К-17 128, 129
 К-54/6 70
 К-115 70
 К-134 70
 К-147 70
 К-153 60—66, 68, 69, 231, 233, 271, 275
 К-168 70
 К-201 70
 К-293 70
 К-300-61 61—63, 66, 69, 275, 282
 К-400 61, 63, 70, 279, 282
 Каурит 130
 КБ-3 106, 107, 273
 КВС-129
 КГ-16-20 177
 Кемлок 607 145
 КИП-Д 276
 КЛМ-1 186
 КЛН-1 62—67, 97, 99, 220, 222, 264
 КН-15 189
 Комаксит 89, 91
 КПФ-250 114
 КР-5-18 187, 242
 КР-5-18р 187, 241
 КР-6-18 187, 241
 КС-68М 129
 КС-609 170, 220
 КТ-15 140, 142, 241
 КТ-22 241
 КТ-25 140, 142, 144
 КТ-30 140—142
 Ктилол-11 177
 КТП-1 96, 282
 КФ-550 153, 154
 КФ-850 153, 154
 КХС 140, 143
 КЭН-50 40

Л-4 60—63, 65—67, 97, 220, 222
 Лейконат 137
 ЛН 184, 185, 242, 276
 Локтайт 275

М-4 128
 М-47 12
 М-60 128, 129
 М-70 128
 Марс 166, 167
 МАС-1 241
 МАС-1В 140, 141, 143, 242
 МАТ-1 150
 МАТ-01 150
 МАТИ К-2 78—80
 МВ-1 164
 Мелокол 130
 Метлбонд 87, 89, 91, 93, 94, 115, 116, 181, 239
 ММС 128
 МФ 128
 МФСМ 128
 МЭ-1 31, 78—80, 87

Нармтэйп 105, 121
 Нолимид А-380 181, 182
 НТ-1 141

ПБИ-1К 178, 179
 Перхлорвиниловый 166, 167
 ПК-5 182
 ПКЭ 87
 Пластилок 608, 666 115
 Пластилок 717В 218
 Плиобонд Н. Т. 115
 ПН-Э 165, 166
 Поливинилацетатная эмульсия 168, 169
 Поливинилацетатный 168, 169

ПУ-2 132—135, 204, 205, 208, 209, 222, 231—235, 275
 ПФ-41 141
 ПФ-59 141
 ПФ-73 141
 ПФК-19 114
 ПФЭД 41, 63, 70
 ПХВ 164
 ПЭД 41, 63, 70
 ПЭД-Б 70, 166, 167, 235

РАФ-10 126
 Ридакс 87, 89—91, 121

Сайклвелд К-83 115
 Силастик RTV 147
 Силастосил 147
 СК-75 129
 СКДА 61—63, 67, 69
 СП-1 179, 180
 СП-2 179
 СП-3 180
 СП-6 179, 180
 СП-6К 180, 181
 СП-95 179, 180
 СП-97 179, 180
 Сульфон-47 183

Т-111 75
 Термопрен 186
 Теракал 3281-547 274
 Тиокс 173
 ТКЛ-75 278
 ТКМ-75 74, 76, 77, 278
 ТКС-75 75—77
 ТМ-60 139, 235
 ТФЭ-9 75

Унигерм 275
 УП-5-140-1 70
 УП-5-177 70, 276
 УФ-235 240

ФА-24 121
 ФР-12 125, 126, 273
 ФРАМ-30 125, 126
 ФФК 121—123
 ФЭН 40
 ФЭН-1 126

ХВК-2а 166, 167
 Хидакс 1033 121
 Хиликс К-32-Г 97

Ц-1 166, 167
 Циакрин 171, 172, 275

ЭДС-250 145
 Эластосил 146, 147, 280
 Эликолит 97
 ЭНКС-296
 Эпоксид П 78—81, 214, 231
 Эпоксид Пр 78—81, 214, 231
 Эпон 951 88, 238
 ЭПЦ-1 60, 63, 271
 ЭПЦ-2 70

№ 8 186
 4НБув 184, 185, 241
 9м-35ф 189, 242
 9м-36ф 242
 51-К-1 189
 51-К-2 189
 51-К-10 189
 51-К-13 189
 51-К-15 242
 69Т 177
 88Н 184, 185, 223, 235, 240, 242, 271
 88НП 184—186, 235, 240, 242

88НП-35 43, 130, 185
301, 133, 135

H-2 115
H-21 115

AF-6 115, 116
AF-31 87, 91
AF-32 115, 116
AF-40 88
AF-66 218
AF-126 87, 91
AF-A-121-1,2 179
Agomet E 171
Agomet R 171
AIP-1 152
AIPX 151
AV-138 71

M-34B 181
MT-26 152, 153
MT-74 152, 153

Narmco 406 31
NR-150B 181

PC-6 108
PI-1101 181
PI-5005 181
PL-717 34
PR-1938 265
PR 9243-46 108

Bakelite ERL, ERR 70
BC 6035 108
Brimor 529 152
BSL 87, 90, 91, 94

R-150 87, 92
R-382 87, 92
R-391/1 92
R-393 87, 92

CA-110
ChS-Эпокси 1001 82
Ciba ECN 70
Ciba EPN 70

SR-573 145
SR-574 145
SC-1013 122, 126

XC-269 191
XC-271 191

DEN 70
DER 70
DSR 70

117A 91
227 91, 93
308A 89
319 89
927R 87, 92
1107 91
1111 91
3181 91, 93
5930 115
9602 87, 92

Epon 70, 87
Epotuf 70
FM-96 89
FM-137 87, 218, 238
FM-238 116
FM-1000 31, 87, 88, 268

ДАВИД АЛЕКСЕЕВИЧ КАРДАШОВ

КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЛЕИ

Редактор Г. М. Медникова
Художественный редактор Н. В. Носов
Художник А. А. Акимов
Технический редактор Г. И. Косачева
Корректоры И. М. Авейде, О. И. Голубева

ИБ № 1040

Сдано в наб. 20.12.79. Подп. в печ. 27.03.80. Т-07212.
Формат бумаги 60X90¹/₁₆. Бумага тип. № 2.
Гарн. литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 18. Уч.-изд. л. 19,93.
Тираж 12 500 экз. Заказ № 2052. Цена 1 р. 30 к.
Изд. № 1908.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076,
Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.